Das Verhalten des Schwefels im basischen Siemens-Martin-Ofen

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Karl Köhler

aus Breslau

Referent:
Prof. E. Diepschlag

Korreferent:
Prof. Dr. F. Sauerwald

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1930.

Das Verhalten des Schwefels im basischen Siemens-Martin-Ofen

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Karl Köhler

aus Breslau

Referent:
Prof. E. Diepschlag

Korreferent:
Prof. Dr. F. Sauerwald

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1930.

Diese Arbeit wurde im Stahlwerksbetriebe der Julienhütte, Bobrek, der Vereinigten Oberschles. Hüttenwerke AG. angefertigt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
Schwefelbilanz	5
Die Schwefelfrage auf Grund der bisherigen Veröffentlichungen	6
Schlußfolgerungen	18
Ziele der Arbeit	18
Versuchsplan	19
Durchführung der Versuche	20
Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen	29
Zusammenfassung	33
Literaturverzeichnis	33
Bemerkungen zur Schwefelbilanz	34
Tabellen der Schmelzen Nr. 1—21	36—55

Einleitung.

Erfahrungsgemäß weisen schwefelhaltige Stähle Rotbruch auf; auch wird häufig eine durch Seigerung verursachte ungleichmäßige Verteilung des Schwefels im Stahl beobachtet, die einen ungünstigen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs mit sich bringt. Man ist daher gewohnt, den Schwefel als einen unerwünschten Begleiter des technischen Eisens zu betrachten. Die Schwefelfrage ist infolgedessen für die Stahlherstellung von erheblicher Bedeutung.

Beim basischen Siemens-Martin-Verfahren ist der Schwefelgehalt im Stahlbade unmittelbar nach dem Aufschmelzen stets höher, im Fertigstahl fast immer niedriger als im Einsatz. Die Vorgänge, die zur Auf- bezw. Entschwefelung des Stahlbades führen, sind wohl allgemein, größtenteils aber nicht in Einzelheiten bekannt. Das gilt, wie sich noch zeigen wird, vor allem von den Vorgängen bei der Entschwefelung. — Die vorliegende Arbeit soll daher einen weiteren Beitrag über das Verhalten des Schwefels im basischen Siemens-Martin-Ofen bilden.

Schwefelbilanz.

Zuerst sollen die bei den Untersuchungen zu erwartenden Schwefelmengen überschlägig berechnet werden.

Als Schwefelträger kommen die Einsatzstoffe — Roheisen und Schrott — und die Zuschläge in Betracht. Außerdem ist der Schwefelgehalt des Heizgases zu beachten.

Das Roheisen enthält in dem untersuchten Betriebe normalerweise 0.037 % Schwefel; der Roheisensatz beträgt etwa 25 % des metallischen Einsatzes. Für 1000 kg Einsatz sind daher 0.093 kg Schwefel zu erwarten.

Der Schrott enthält rund 0.050 % Schwefel; bei einem Schrottsatz von 75 % entfallen auf 1000 kg Einsatz also 0.375 kg Schwefel.

Die Schwefelgehalte der Zuschläge — gebrannter Kalk und Dolomit — sind unerheblich.

1000 kg Einsatz bringen damit insgesamt 0.468 kg oder 0.047 % Schwefel mit.

Damit ist die Menge des in Betracht kommenden Schwefels noch nicht erschöpft. Erfahrungsgemäß bestehen Reaktionen zwischen dem Schwefel der Heizgase und den Schmelzstoffen. Das Heizgas enthält 1.8 g Schwefel/m^3. Der Gasverbrauch für 1000 kg Einsatz beträgt 600 m^3 mit 1.080 kg Schwefel. Ueber die Wirkung dieses Gasschwefels, dessen Menge mehr als das Doppelte der mit dem Einsatz eingebrachten ausmacht, läßt sich vorläufig nichts voraussagen.

Die Schwefelfrage auf Grund der bisherigen Veröffentlichungen.

Die bisherigen Beiträge stammen außer den Arbeiten von A. Jung [1]), J. Bronn [2]) und B. Osann [3]) fast alle von amerikanischen oder englischen Verfassern.

Den Einfluß des im Roheisen enthaltenen Schwefels auf den Schwefel im Fertigstahl untersucht A. N. Diehl [4]). Er stellt tageweise den durchschnittlichen Schwefelgehalt im Roheisen und im Fertigstahl fest. Abb. 1 gibt die Darstellung der Ergebnisse eines Monats. Wie man

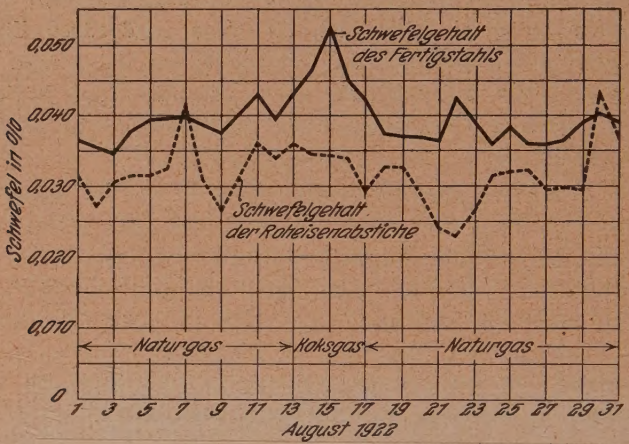

Abb. 2. Einfluß des Gasschwefels auf den Schwefelgehalt im Fertigstahl.

sieht, steigt und fällt der Schwefelgehalt des Fertigstahls mit dem des Roheisens. Vom 8.—11. hat die Roheisenkurve ein Maximum, während dieser Zeit steigt auch der Schwefelgehalt des Fertigstahls. Am 13./14. wird Roheisen mit geringerem Schwefelgehalt verarbeitet, sofort fällt auch der Schwefelgehalt des Stahls. Im allgemeinen decken sich die beiden Kurven sogar. Nur an Tagen starker Abweichungen des Schwefelgehalts des Roheisens vom Durchschnittswert, z. B. am 4./5., 13./14., 17. bleibt die Stahlkurve flacher, weil der gleichmäßige Schrottanteil des Einsatzes die Abweichungen des Schwefelgehalts des Fertigstahls vom Mittelwert nicht so hoch werden läßt. Auf jeden Fall hat Diehl eine sehr beachtliche Abhängigkeit des Stahlschwefels vom Roheisenschwefel festgestellt.

Eine entsprechende Abhängigkeit stellt er auch zwischen Schrott und Stahl fest. Auch hier steigt der Schwefelgehalt des Stahles mit steigendem Schwefelgehalt des Schrotts. Zahlenmäßige Angaben wie beim Roheisen lassen sich allerdings nicht machen, da die Feststellung des Schwefelgehalts im Schrott wegen der Schwierigkeiten der Probenahme äußerst erschwert ist. Die wichtigste Rolle spielt der Schrott anscheinend als Ueberträger des Brennstoffschwefels, worüber später noch zu reden sein wird.

Der Schwefelgehalt der Zusatzmetalle fällt wegen seiner geringen Menge nicht ins Gewicht. Der Einfluß der Metalle selbst (hauptsächlich

Mangan und Silizium) auf das Verhalten des Schwefels wird weiter unten behandelt.

Als Zuschlagsmaterial wird in Deutschland fast durchweg gebrannter Kalk verwendet; er ist meist schwefelfrei. In Amerika verarbeitet man vorwiegend Kalkstein. Ueber die Einwirkung des Kalksteins auf den Schwefelgehalt des Stahles berichtet gleichfalls Diehl. Der im Kalkstein enthaltene Schwefel kann 10—30 % der Gesamtschwefelmenge der ganzen Schmelzung betragen. Er ist als Kalziumsulfat gebunden. Bei steigender Temperatur wird das Kalziumsulfat zersetzt. Diehl erhitzte verschiedene Kalksteinproben. Bei 1025° C war noch keine Zersetzung eingetreten, dagegen waren nach einer Erhitzung auf 1320° C selbst bei Verwendung von reinem Kalziumsulfat nur noch Spuren von Schwefel vorhanden. Deshalb tritt in den von Diehl beobachteten Schmelzungen ein Schwefelanstieg im Metallbad ein, sobald die Zersetzungstemperatur des Kalziumsulfats erreicht wird, d. h. zu der Zeit, in der der Kalk hochkommt. Durchschnittlich wurden 57 % des im Kalkstein enthaltenen Schwefels auf das Metallbad übertragen. Der Einfluß der Kieselsäure des Kalksteins auf das Verhalten des Schwefels wird später zusammenfassend besprochen.

Der Dolomit kann — besonders wenn schlechter Koks zum Brennen verwendet wird — die gleichen unangenehmen Begleiter und Eigenschaften haben wie der Kalkstein.

Der Schwefelgehalt des verwendeten Erzes fällt nicht ins Gewicht, dagegen kann sein Kieselsäuregehalt sehr unangenehm werden.

Es ist nun noch der letzte Schwefelträger zu behandeln, der Brennstoff. Diehl [4]) hat Gelegenheit, verschiedene Brennstoffe zu beobachten:

Naturgas	S-frei
Koksgas mit	6.9—13.7 g S/m³
Generatorgas	0.6— 4.1 g S/m³

Ginge der gesamte Schwefel aus dem Heizgas ins Stahlbad über, so ergäben sich für eine 60 t-Schmelzung nach Diehl Verhältnisse nach Tabelle 1. In Wirklichkeit sind die übertragenen Mengen natürlich viel geringer. Abb. 2 gibt für einen Monat in Tagesdurchschnitten die

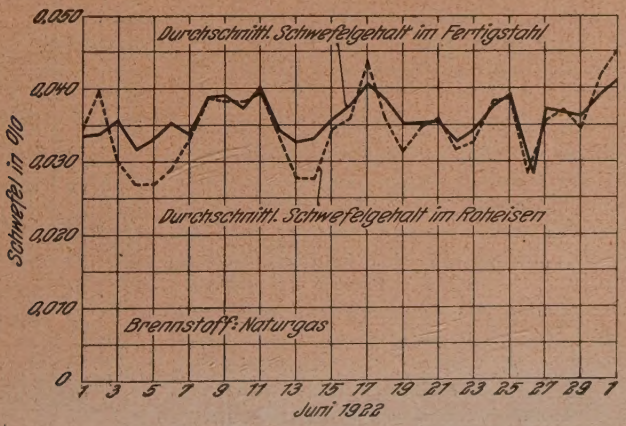

Abb. 1. Schwefelgehalt im Fertigstahl in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Roheisen.

Schwefelgehalte in Stahl- und Roheisen in dem von Diehl beobachteten Betriebe wieder. In der Zeit, in der anstelle schwefelfreien Naturgases Koksofengas mit 10 g Schwefel/m³ verwendet werden mußte, steigt der Schwefelgehalt des Fertigstahls stark und fällt ganz deutlich aus den üblichen Grenzen heraus. — In einem anderen Werk wurde schwefelfreies Naturgas und Koksofengas mit 9,17 g Schwefel/m³ gemischt. Festgestellt wurde der Koksgasanteil der Mischung, der Anteil der Stahlschmelzen mit über 0.040 % Schwefel und der Anteil der Roheisenabstiche mit über 0.030 % Schwefel. In Tab. 2 bringt Diehl die Ergebnisse zueinander in Beziehung. Der Anteil der hoch schwefelhaltigen Stahlschmelzen steigt danach mit erhöhtem Koksgasanteil und damit auch bei höherem Schwefelgehalt der Gasmischung ganz bedeutend.

	Naturgas	Koksgas	Generator-Gas
cbm Gas/t Stahl	141,6	283,2	991,0
g S/m³ Gas	0,0	9,17	1,72
t Stahl	60,0	60,0	60,0
kg S/Schmelze	0,0	155,6	106,6
ursprünglich S im Bad %	0,030	0,030	0,030
Endgehalt an S im Bad %	0,030	0,285	0,197

Tab. 1. Mögl. Einfluß des Schwefels versch. Brennstoffe auf den Schwefelgehalt im Fertigstahl

Durchschnitt aus Monaten	Koksgas %	% Schmelzen über 0,040 S / % Abstiche über 0,030 S
8	über 80	1,33
7	70—80	0.88
8	unter 70	0,77

Tab. 2. Einfluß des Gasschwefels auf den Schwefelgehalt im Fertigstahl

C. H. Herty [5]) macht ähnliche Feststellungen. Er beobachtet Schmelzungen, die unter sonst möglichst gleichen Bedingungen, aber mit Kohlen mit verschiedenem Schwefelgehalt als Brennstoff hergestellt wurden. Tab. 3 zeigt die Ergebnisse. Mit sinkendem Schwefelgehalt der Kohle nimmt der Schwefelgehalt des Fertigstahls deutlich ab.

J. Bronn vermehrte nach seiner bekannten Arbeit [2]) die in der Asche der Generatorenkohle zurückgehaltene Schwefelmenge von 195 auf 420 g Schwefel/100 kg Kohle bei einem durchschnittlichen Schwefelgehalt dieser Kohle von 1430 g/100 kg Kohle. Dabei fällt der durchschnittliche Schwefelgehalt der Chargen von 0.050 auf 0.048 %. Der Schwefelgehalt des Gases wurde nicht bestimmt. A. Jung [1]) bestätigte und erweiterte diese Versuche. Er stellte den Schwefelgehalt des Gases im Gassammelkanal fest, wobei er 80 % des Gesamtschwefels als Schwefelwasserstoff vorfand. Wie Tab. 4 zeigt, ist auch hier der Schwefelgehalt des Blockes deutlich vom Schwefelgehalt des verwendeten Heizgases abhängig.

Kohle S %	Stahl S %	Anzahl der Schmelzen
1,55	0,042	48
1,45	0,044	56
1,30	0,042	12
1,18	0,043	20
1,16	0,040	24
1,12	0,039	12
1,10	0,040	52
1,08	0,036	72

Tab. 3. Chargenschwefel abhängig vom Schwefel-Gehalt der Kohle

Bei sämtlichen Untersuchungen wurde also einwandfrei beobachtet, daß der Schwefelgehalt des Fertigstahls vom Schwefelgehalt des Heizgases unmittelbar abhängt und mit steigendem oder fallendem Schwefelgehalt dieses Gases wächst oder sinkt.

Es bleibt als nächster Punkt festzustellen, wie diese Beeinflussung erfolgt.

Nach Diehl[4]) findet während des Einschmelzens eine Uebertragung des im Gase enthaltenen Schwefels auf den schmelzenden Schrott statt. Er macht verschiedene Versuche, um die Höhe dieser Schwefelaufnahme zu ermitteln. In einem Bündel Rohrstreifen, das bei „langer" Flamme 15 Min. den Gasen an der Abzugsseite eines mit Generatorgas beheizten Siemens-Martin-Ofens ausgesetzt war, stieg der Schwefelgehalt von 0.022 auf 0.063 %. — Kalte Blöcke wurden im Tiefofen innerhalb 6 Stunden 20 Min. aufgeheizt. Der Ofen wurde mit Generatorgas betrieben. Bei vollkommener Verbrennung trat Schwefelabnahme, bei unvollkommener trat Schwefelzunahme an der Blockoberfläche ein. — Ein mehrmals eingesetzter und wiederabgekühlter Block zeigte an der Gaseintrittsseite bedeutende, an den anschließenden Seiten geringe Erhöhung des Schwefelgehaltes. Die höhere Schwefelaufnahme an der Gaseintrittsseite wird der Einwirkung des dort noch unzersetzten Schwefelwasserstoffs des Gases zugeschrieben.

S im Gas g/m³	S im Block %
7,12	0,083
5,75	0,075
5,92	0,060
4,80	0,061
4,25	0,062
2,77	0,061
2,27	0,059
1,23	0,033

Tab. 4. Abhängigkeit des Chargenschwefels vom Gasschwefel

In Tab. 5 sind die Schwefelgehalte von Knüppeln zusammengestellt, die 11 Min. im Siemens-Martin-Ofen gelegen hatten. Die Probestellen 2 und 3 liegen vor dem Gaszug, 1 und 4 seitlich davon. Die Abgasanalyse zeigte 14.2 % CO_2 u. 4.5 % O_2; es wurde also stark oxydierend gefahren. Der Schwefelgehalt des Stahls änderte sich fast gar nicht. Dagegen trat im Zunder an der Gaseintrittsseite eine starke Schwefelaufnahme ein, besonders unmittelbar vor dem Gaszuge. An der entgegengesetzten Seite des Knüppels rief die oxydierende Flamme dagegen im Zunder eine Schwefelabnahme hervor. —

Probestellen	Vor dem Erhitzen	Nach dem Erhitzen			
		Flammenseite		Gegenseite	
		Im Metall	Im Zunder auf Fe umger.	Im Metall	Im Zunder auf Fe umger.
	% S	% S	% S	% S	% S
Gaseintrittseite					
1	0,074	0,076	0,090	0,076	0,077
2	0,076	0,076	0,141	0,077	0,129
3	0,076	0,075	0,141	0,078	0,129
4	0,076	0,077	0,077	0,076	0,051
Gasaustrittseite					
1	0,075	0,075	0,026	0,073	0,039
2	0,076	0,074	0,026	0,074	0,026
3	0,076	0,074	0,026	0,074	0,026
4	0,075	0,074	0,026	0,074	0,051

Tab. 5 Schwefelgehalte von im Flammenstrom erhitzten Knüppeln

Allgemein stellte Diehl fest, daß die Schwefelaufnahme aus dem Gas mit

wachsender Schrottoberfläche steigt. Auch Herty [5]) befaßt sich mit dieser Frage und findet, daß der Schwefelgehalt des schmelzenden Schrotts durch den Schwefelgehalt des Heizgases beeinflußt wird. Er versucht die beim Einschmelzen im Siemens-Martin-Ofen für den Schwefel geltenden Gleichgewichtsbedingungen quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zweck fängt er das von schmelzendem Schrott mit bekanntem Anfangsschwefelgehalt heruntertropfende sauerstoffreiche Eisen auf und bestimmt dessen Schwefelgehalt. Diesen Schwefelgehalt bringt er mit dem Schwefeldioxydgehalt des Gases in Verbindung. Die charakteristischen Kurven gibt Abb. 3 wieder. Kurve A gilt für schwefelreiches Gas und

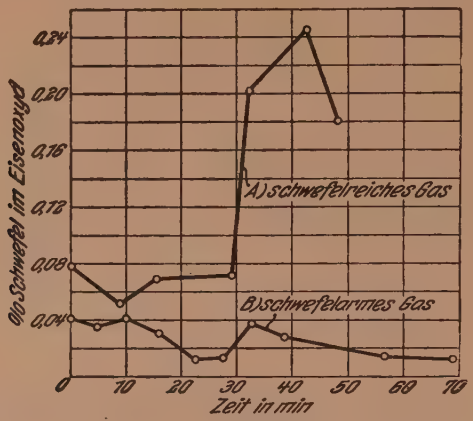

Abb. 3. Einwirkung des Gasschwefels auf das Eisenoxyd im schmelzenden Schrott.

normalen Schrott. Sobald das sauerstoffreiche Eisen, das sich infolge der Flammenwirkung auf der Schrottoberfläche bildet, hinreichend flüssig ist, beginnt die Schwefelaufnahme. Die Geschwindigkeit der Schwefelaufnahme wächst mit steigendem Flüssigkeitsgrad des Oxydgemisches. Die Kurve des Schwefelgehalts weist ein Maximum auf, den Punkt höchster Aufnahmefähigkeit des Eisenoxyds für Schwefel bei einem Gas mit bestimmten Schwefeldioxydgehalt. Dabei bleibt die Möglichkeit offen, daß dieses Maximum nur ein scheinbares ist, weil die zur Diffusion des Schwefels in den einzelnen Oxydtropfen zur Verfügung stehende Zeit infolge zu großer Abschmelzgeschwindigkeit der Tropfen zur vollständigen Sättigung noch zu kurz sein kann. — Das Auftreten eines Maximums überhaupt läßt sich so erklären, daß mit steigender Temperatur entweder ein Ueberwiegen der Abschmelzgeschwindigkeit über die Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels ins Eisenoxyd oder eine Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen im System Eisenoxyd — schwefeldioxydhaltiges Gas eintritt. — Bei schwefelarmem Gas und normalem Schrott tritt Entschwefelung ein (Kurve B in Abb. 3). Diese Entschwefelung erreicht eine Höchstgrenze beim günstigsten Viskositätsgrad des schmelzenden Schrotts in Verbindung mit seiner geringsten Schmelzgeschwindigkeit. (Der Buckel in Kurve B rührt von einer vorübergehenden Ofenabkühlung her). In Abb. 4 sind die maximalen Schwefelgehalte des Eisenoxyds in Abhängigkeit vom Schwefeldioxydgehalt des zum Schmelzen verwendeten Heizgases eingetragen. Bis zu der durch die eingezeichnete Kurve angegebenen Höhe

kann der Schwefelgehalt bei schwefeldioxydreichem Gas steigen, bezw. bei schwefeldioxydarmem Gas fallen. Für die ganze Schmelze wird er jedoch bei schwefeldioxydreichem Gas bedeutend darunter liegen, da,

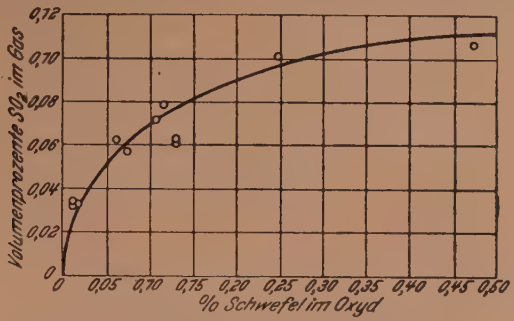

Abb. 4. Schwefeldioxyd im Gas und Schwefel im Eisenoxyd im Gleichgewichtszustand.

wie schon oben erwähnt, die Schwefelaufnahme beim rascheren Schmelzen infolge verringerter Diffusionszeit oder verschobener Gleichgewichtsbedingungen fällt. Außerdem ist die Schwefelaufnahme des unoxydiert schmelzenden Schrottanteils nicht so hoch wie die des oxydierten. Und endlich bleibt der unten auf dem Herd liegende Schrott der direkten Flammenwirkung und damit der Berührung mit dem Schwefeldioxyd des Gases entzogen. Auch Herty stellt fest, daß die Schwefelaufnahme aus dem Gas bezw. -abgabe an das Gas um so stärker wird, je leichter und sperriger der Schrott ist und je langsamer das Schmelzen vor sich geht. Bei seinen ganzen Feststellungen ist es Herty gleichgültig, in welcher Bindungsform der Schwefel im Frischgas auftritt. Er beobachtet lediglich den Schwefeldioxydgehalt des Abgases.

Das ist die Rolle, die die verschiedenen Einsatzstoffe und das Heizgas für den Schwefelgehalt der Schmelze und besonders den Schwefelanstieg während des Einschmelzens spielen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, findet aber vom Einschmelzen ab in fast allen Fällen eine häufig beträchtliche Entschwefelung des Metallbades statt. Auch die damit zusammenhängenden Vorgänge sind bereits untersucht worden.

So beobachtete Diehl [4]) den Schwefelgehalt der Abgase bei einer Schmelze, für die schwefelfreies Naturgas als Brennstoff verwendet wurde, und stellte fest, daß diese Abgase dauernd Schwefeldioxyd enthalten, der Einsatz also Schwefel abgibt (Abb. 5). Die stärkste Schwefelabgabe trat während des Roheiseneingusses, wo gleichzeitig mit der einsetzenden Kohlenstoffverbrennung auch Schwefel oxydiert wird, und während des Hochkommens des Kalks ein, wo sich, wie bereits oben dargelegt, das Kalziumsulfat des eingesetzten Kalksteins zersetzt.

Damit ist festgestellt, daß eine Schmelze, auch nach dem Einschmelzen, Schwefel abgeben und dadurch eine Entschwefelung eintreten kann. Ob das nur bei diesem schwefelfreien Heizgase der Fall ist, wie diese Schwefelabgabe zustande kommt, ob dies die einzige Entschwefelungsmöglichkeit ist, bleibt nach der mitgeteilten Diehlschen Beobachtung noch offen.

Aufschluß hierüber gibt erst die Behandlung des für jede Schmelzführung wichtigsten Badbestandteiles, der Schlacke. Durch die Schlacke

wird die Schmelze im Ofen beherrscht, und durch richtige Schlackenführung wird der gewünschte Reinheitsgrad des Metallbades von Fremdstoffen erreicht. Das gilt auch für die Entschwefelung.

Da die Schlacke mit dem Heizgase und dem Metallbade in Berührung steht, müssen sich diese drei Phasen gegenseitig beeinflußen.

Ueber die Beeinflussung des Schlackenschwefels durch den Schwefelgehalt des Heizgases folgendes: Herty[6]) befaßte sich mit der Frage des Schwefelübergangs vom Brennstoff in die Schlacke. Wie gewöhnlich versuchte er die Verhältnisse quantitativ zu erfassen. Er stellte die Schwefelverteilung zwischen Gas und Schlacke fest und beobachtete die Höhe der Schwefelaufnahme der Schlacken aus schwefelreichem, bezw. -armem Heizgas. Die Versuche wurden an einem kleinen gasgefeuerten

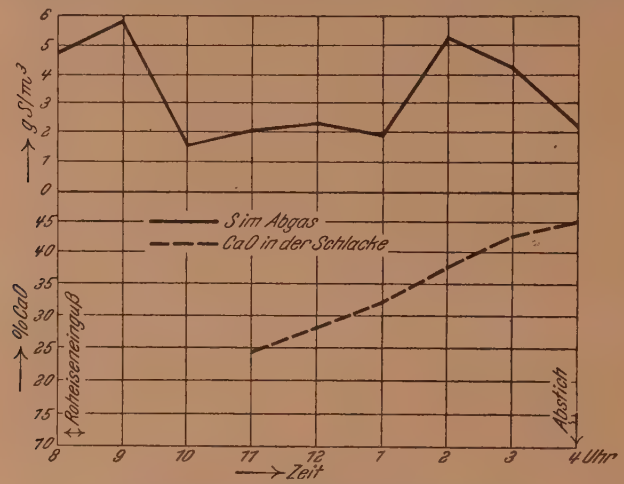

Abb. 5. Schwefel im Abgas während der Schmelzung. Brennstoff: Schwefelfreies Naturgas.

Magnesitofen und später am 100 t-Siemens-Martin-Ofen vorgenommen. Dem Heizgas des kleinen Magnesitofens konnte Schwefeldioxyd zugesetzt werden. In diesem Ofen wurden synthetische, schwefelfreie Schlacken — mit 40 % FeO, 30 % CaO, 30 % SiO_2 — untersucht. Der Schwefeldioxydgehalt des Abgases wurde festgestellt. Tabelle 6 bringt die Untersuchungsergebnisse. Als Mittel ergibt sich daraus: Schwefelgehalt der Schlacke = 3.7 × Schwefeldioxydgehalt des Abgases. Dieser hohe Schwefelanteil in der Schlacke kann aber nur erreicht werden, wenn die zum Erreichen des Gleichgewichts nötige Reaktionszeit gewährt wird. Beim Schmelzen im Siemens-Martin-

Magnesitofen	% S in der Schlacke	% SO_2 im Abgas	% SO_2 i. Abg. / % S in der Schlacke
Schmelze 1	0,037	0,00926	0,250
„ 2	0,016	0,00403	0,252
„ 3	0,045	0,0120	0,262
100 t-Ofen:			
Schm. 17244	0,255	0,0695	0,272
„ 26-P-342	0,148	0,0434	0,293
„ 29-P-325	0,116	0,0276	0,238
„ 26-P-380	0,0668	0,0170	0,254

Tab. 6.
Schwefelverteilung zwischen Abgas und Schlacke.

Ofen entstehen Störungen durch die fortwährende Veränderung des Schlackengewichts, durch die Veränderung des Verhältnisses Schwefelgehalt im Bad: Schwefelgehalt in der Schlacke und durch Zeitmangel.

Diehl [4]) machte ähnliche Versuche. Er erhitzte Schlackenproben im Platintiegel unter verschiedenen Bedingungen. Schwefelhaltige Schlakken wurden nach seiner Beobachtung in oxydierender Atmosphäre auch von schwefelreichem Gas entschwefelt. In reduzierender Atmosphäre trat dagegen Schwefelanreicherung ein. Tab. 7 zeigt die Ergebnisse.

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6
Brennstoff	Naturgas	Koksgas	Naturgas	Koksgas	Naturgas	Koksgas
Erhitzungsd. St.	4	4	2	2	2	3
Temperatur °C	1540	1540	1510	1510	1510	1540
Atmosphäre	oxydierend					reduz.
In der Schlacke vor der Erhitzung						
S als SO_3 %	0,05	0,05	0,05	0,05	0,14	
S als Sulfid %	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	
S Gesamt %	0,07	0,07	0,07	0,07	0,17	0,25
In der Schlacke nach der Erhitzung						
S Gesamt %	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	2,55
Im Gas g/m³	0,00	11,22	0,00	9,39	9,39	7,33

Tab. 7. Veränderung des Schwefelgehalts der Schlacke unter Einwirkung von Gasen verschiedenen Schwefelgehalts.

Auch Jung [1]) nimmt anscheinend an, daß eine Beeinflussung der Schlacke durch den Schwefelgehalt des Heizgases stattfindet, denn er beobachtet, daß der Schwefelgehalt der Stahlblöcke um 0.01—0.02 % niedriger fällt, wenn vom Loswerden der Schmelze ab von hochschwefelhaltigem Gas auf ein Gas mit normalem Schwefelgehalt übergegangen wird; zu diesem Zeitpunkt hat sich schon eine Schlackenschicht auf dem Metallbade gebildet; der Schwefelgehalt des Stahles kann durch den Gasschwefel also nicht mehr direkt, sondern nur durch Vermittelung der Schlacke beeinflußt werden. Jung geht nebenbei soweit, daß er annimmt, die Schwefelübertragung vom Gas auf das Bad fände hauptsächlich während dieser Kochperiode statt im Gegensatz zu allen andern Beobachtern, die, wie schon oben dargestellt, der Schwefelübertragung vom Heizgas auf den schmelzenden Schrott die ausschlaggebende Bedeutung für die Aufschwefelung des Stahls beimessen.

Was den zweiten Punkt, die gegenseitige Beeinflussung von Schlacken- und Stahlschwefel anbetrifft, so stellte Diehl fest, daß dieses Verteilungsverhältnis in erster Linie durch die Schlackenzusammensetzung bestimmt wird. In ein Schaubild der Schlackenkomponenten SiO_2—CaO—FeO trägt er die Schlackenpunkte und zugehörigen Schwefelverteilungskoeffizienten zwischen Schlacke und Metall ein (Abb. 6). Steigender Kieselsäuregehalt der Schlacke vermindert, steigender Kalziumoxydgehalt

vermehrt die schwefelbindende Kraft der Schlacke; ihr Eisenoxydulgehalt hat so gut wie gar keinen Einfluß. Maßgebend ist also der „Basizitäts-

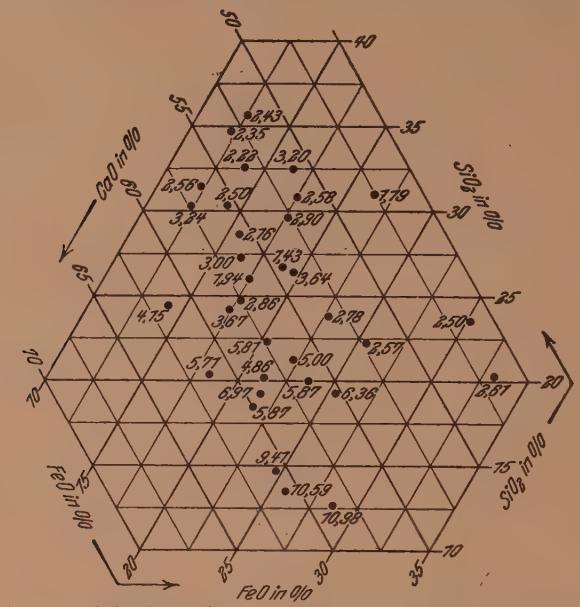

Abb. 6. Schlackenpunkte mit zugehörigem Schwefelverteilungskoeffizient bezogen auf das System CaO — FeO — SiO_2

grad“ der Schlacke. Um die Wirkung dieses Basizitätsgrades noch besser zu zeigen, ist in Abb. 7 der Schwefelverteilungskoeffizient in Abhängigkeit

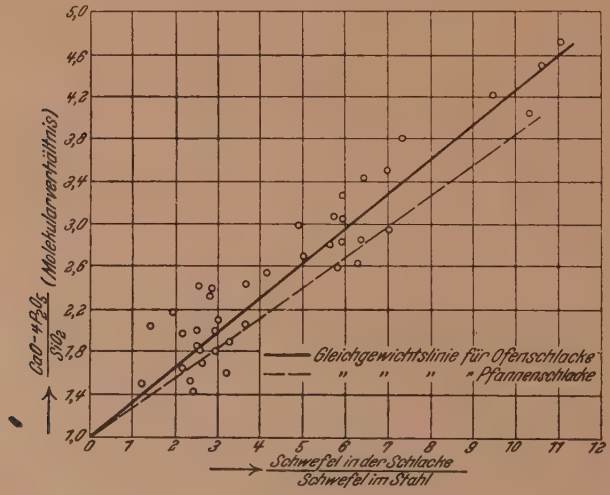

Abb. 7. Schwefelverteilung zwischen Schlacke und Stahl abhängig vom Basizitätsgrad.

vom Verhältnis $\frac{CaO - 4\ P_2O_5}{SiO_2}$ dargestellt. (In Abb. 6 und 7 werden nicht die normalen, sondern Molekularprozente zu Grunde gelegt.) Mit steigendem Basizitätsgrad wird danach die Schlacke dem Bad gegenüber für Schwefel viel aufnahmefähiger, d. h. es tritt Entschwefelung des Bades ein. Die häufig während des Abstichs auftretende Rückschwefelung kann dann darauf zurückgeführt werden, daß durch aus der Abstichrinne herausgelöstem Lehm der Basizitätsgrad der Schlacke vermindert wird und eine dementsprechende Schwefelrückwanderung von der Schlacke zum Metallbad eintreten muß. Der Schwefelverteilungskoeffizient ist für die Gießpfannenschlacke günstiger als für eine Ofenschlacke gleichen Basizitätsgrades. Diehl hält den höheren Mangangehalt des Stahls in der Pfanne für die Ursache. Mangan- und Magnesiagehalt der Schlacke haben keinen größeren Einfluß auf die Schwefelverteilung. Da aber durch zu hohen Magnesiumoxydgehalt die Schlacken leicht steif und reaktionsträge werden und dadurch die Entschwefelung behindern, muß der Magnesiagehalt der Schlacke möglichst heruntergedrückt werden. Hierin liegt eine indirekte Beeinflussung des Entschwefelungsvorganges durch den Magnesiaträger im Siemens-Martin-Betrieb, den Dolomit. Da, wie gezeigt, der Kieselsäuregehalt der Schlacke den Schwefelverteilungskoeffizienten und damit die Entschwefelung des Metallbades gleichfalls ungünstig beeinflußt, müssen die Einsatzstoffe möglichst arm an Silizium sein. Zu hoher Siliziumgehalt des Roheisens, zu hoher Kieselsäuregehalt im Kalk und Erz behindern danach gleichfalls indirekt die Entschwefelung.

Von den Bestandteilen des Stahlbades beeinflußt lediglich der Gehalt an im Bade zurückbleibendem Mangan, das ist der Mangangehalt des Stahls vor Zusatz von Manganträgern zur kochenden Schmelze, die Schwefelverteilung und damit die Entschwefelung. Abb. 8 zeigt den

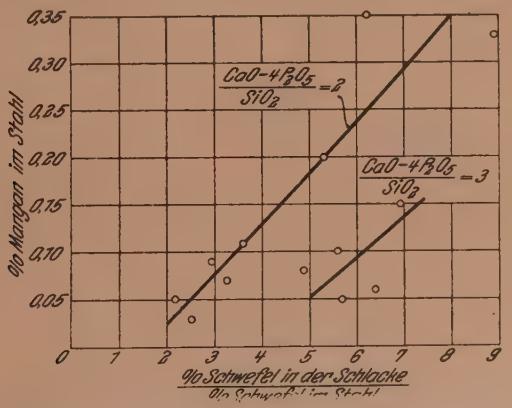

Abb. 8. Schwefelverteilung zwischen Schlacke und Stahl in Abhängigkeit von im Bad zurückbleibendem Mangan.

Schwefelverteilungskoeffizienten für verschiedene Gehalte von zurückbleibendem Mangan. Mit steigendem Mangangehalt steigt der Verteilungskoeffizient, steigt also auch das Aufnahmevermögen der Schlacke für Schwefel. In Abb. 8 sind gleichzeitig zwei Kurven für Schlacken mit dem Basizitätsgrad 2 und 3 eingezeichnet. Je basischer die Schlacke, desto größer ist der Wert des Schwefelverteilungskoeffizienten. Der

Basizitätsgrad der Schlacke, d. h. ihr Kalkgehalt, hat also die gleiche Wirkung wie der Gehalt an zurückbleibendem Mangan im Stahlbade.

Außer diesen eingehenden Diehlschen Beobachtungen liegen keine Untersuchungsergebnisse über die Schwefelverteilung zwischen Metall und Schlacke und deren Beeinflussung durch die verschiedenen Metall- und Schlackenbestandteile vor

Damit sind alle Erfahrungen aufgezählt, die bisher über die gegenseitige Beeinflussung von Stahlbad, Schlacke und Heizgas in Bezug auf den Schwefel bekannt wurden. Es bleiben nun zum Schluß noch zwei Fragen: Wie denkt man sich den Uebergang des Schwefels aus einer Phase in die andere, und die praktische Frage: Welcher Badbestandteil ist das eigentliche und geeignetste Entschwefelungsmittel?

Wie der Uebergang des Schwefels vom Stahlbad zur Schlacke vor sich geht, läßt Diehl [4]) offen. In der Schlacke findet er Sulfatschwefel, von dem er annimmt, daß er als Kalziumsulfat gebunden ist. Bei der Schwefelabgabe an das Gas müsse dieses Kalziumsulfat in Kalziumoxyd und Schwefeldioxyd gespaltet werden. Vorhandenes Kalziumsulfid wird durch Eisenoxydul in Kalziumsulfat überführt und dann weiter zersetzt. In reduzierender Atmosphäre kann Kalziumsulfid nicht zersetzt werden. Wirksam für die Schwefelentfernung aus dem Stahlbad sind, wie schon vorher angeführt, Mangan und Kalk. Dabei hat der Kalk den Vorzug der Billigkeit. Auf jeden Fall vertritt er ganz eindeutig die Ansicht, daß der Kalk an der Entschwefelung direkt beteiligt ist.

Sulfatschwefel in der Schlacke können Dahlström und Ahrén [7]) in den von ihnen untersuchten Martinschlacken nicht finden.

Herty [6]) kommt bezüglich der obigen Fragen zu folgenden Schlüssen: Bei den Versuchen zur Feststellung des Schwefelgleichgewichts zwischen Gas und Schlacke sind bei den Versuchen im kleinen Magnesitofen Kalzium, Eisen und Magnesium, bei den Versuchen im Martinofen auch noch Mangan in der Schlacke vorhanden. Der Schwefel kann also als Kalzium-, Eisen-, Magnesium- oder Mangansulfid vorhanden sein. Da das Schwefelverteilungsverhältnis zwischen Gas und Schlacke stets gleich bleibt und von wechselnden Gehalten an Eisen-, Magnesium- oder Manganoxyd unabhängig ist, müssen entweder alle Sulfide das gleiche Verteilungsverhältnis gegenüber dem Gas haben, was sehr unwahrscheinlich ist, oder ein Sulfid muß vorherrschen, was eher einleuchtet. Da Kalziumoxyd dem Eisen- und Manganoxydul gegenüber die stärkere Base ist und Magnesiumoxyd nur in ganz verschwindendem Maße vorkommt, scheint das Kalziumoxyd der ausschlaggebende Faktor zu sein und der Schwefel als Kalziumsulfid aus dem Gas aufgenommen zu werden. Ueber die Aufnahme des Stahlschwefels in die Schlacke, läßt Herty sich nicht aus; wie er sich aber den Gasschwefel in der Schlacke als Kalziumsulfid gebunden denkt, muß er notwendigerweise auch annehmen, daß die Bindung des Badschwefels in der Schlacke als Kalziumsulfid stattfindet. Auf jeden Fall deuten Hertys Ansichten darauf hin, daß er dem Kalk unbedingt eine direkte Beteiligung bei der Entschwefelung zuspricht. Das wird durch den neuesten Bericht [8]) bestätigt, nach dem er lediglich die Basizität der Schlacke, d. h. das Verhältnis Kalziumoxyd : Kieselsäure, für die Entschwefelung verantwortlich hält.

Im Gegensatz zu Diehls und Hertys Auffassung über die Entschwefelung, wonach auch eine Entschwefelung durch die direkte Einwirkung des Kalkes möglich ist, steht die Meinung B. Osanns [3]). Er erhält nur

eine Entschwefelung durch Ausseigern (als Eisen- und vor allem als Mangansulfid) oder durch chemische Umsetzung in Mangansulfid und Verschlackung dieses Sulfids für möglich. Die Seigerungsentschwefelung kommt nur bei höherem Mangangehalt der Schmelze — also unmittelbar nach dem Roheiseneinguß und nach dem Geben der Zusätze — in Betracht. Die Entschwefelung durch chemische Umsetzung denkt Osann sich so, daß vorhandener Schwefel in Mangansulfid überführt wird, etwa nach der Gleichung:

$$5\ FeS + 5\ MnO + 2\ P = 5\ Fe + 5\ MnS + P_2O_5$$

Das entstandene Mangansulfid kann dann in die Schlacke übergehen und der Schwefel dieses Sulfids teilweise oxydiert werden, während ein anderer Teil als Mangansulfid mit der Schlacke entfernt wird. Eisensulfid muß, um Entschwefelung zu erreichen, in Mangansulfid umgewandelt werden:

$$FeS + Mn = MnS + Fe.$$

Das erforderliche Mangan kann als Ergebnis der umkehrbaren Reaktion $MnO + Fe = FeO + Mn$ gewonnen werden, wobei dieser Vorgang in Uebereinstimmung mit der Naskeschen Auffassung betrachtet wird, nach der im Gleichgewichtszustand Eisen- und Mangangehalt der Schlacke gleich sein müssen. Deshalb wird eine genügende Manganmenge in der Schlacke für nötig erachtet, was durch hinreichenden Mangan- und Kalkeinsatz zu erreichen sei, wobei der Kalk die Manganrückwanderung aus der Schlacke erleichtern soll. Eine Entschwefelung auf dem Wege über Kalziumsulfid wird für unmöglich gehalten, da dann infolge der Reaktion

$$CaS + FeO \rightarrow FeS + CaO$$

eine Rückschwefelung des Eisenbads eintreten müsse. Eine Entschwefelung durch Kalk über das Kalziumsulfid, komme nur bei eisenoxydulfreier Schlacke in Frage, etwa nach der Gleichung:

$$FeS + CaO + CO = Fe + CaS + CO_2.$$

Für ebenso ausgeschlossen hält er die Anwesenheit von Kalziumsulfat in der Martinschlacke. Dieses müsse sich mit vorhandenem Eisen sofort in Eisensulfid umsetzen und das Eisensulfid in den Stahl zurückwandern, der sogenannte Finkenersche Versuch:

$$CaSO_4 + 4\ Fe \rightarrow FeS + 3\ FeO + CaO.$$

Osann ist also der Meinung, daß eine Entschwefelung nur durch direkte Einwirkung des Mangans zustande kommen kann; Kalk könne höchstens indirekt durch Beeinflussung der Mangankonzentration mitwirken. An anderer Stelle[9]) gibt Osann allerdings zu, daß auch bei eisenreicher Schlacke eine andere Entschwefelung als über das Mangan möglich sein müsse.

C. Dichmann[10]) schließt sich ganz der Osannschen Ansicht an.

Auch T. P. Colclough[11]) vertritt ganz scharf die Meinung, daß eine Entschwefelung nur durch Mangan möglich sei. Diese Entschwefelung beginnt, sobald das Mangan Gelegenheit hat, aus der Schlacke ins Bad zurückzuwandern. Dort setzt es sich mit dem Eisensulfid des Bades um, wandert als Mangansulfid in die Schlacke und verliert dort den Schwefel durch Oxydation.

$$Mn + FeS = MnS + Fe$$
$$2\ MnS + 3O_2 = 2\ MnO + 2\ SO_2.$$

Ein erhöhter Kalkgehalt kann schnellere Phosphorbindung und damit zugleich schnellere Eisen- und Manganreduktion aus der Schlacke

bewirken. Durch diese Begünstigung der Manganrückwanderung beschleunigt er indirekt die Entschwefelung. Eine direkte Anteilnahme des Kalks an den Entschwefelungsreaktionen ist nach Colclough vollständig ausgeschlossen. Ebenso kommt eine Entfernung des Schwefels aus dem Bade als Eisensulfid nicht in Frage. Vorhandenes Eisensulfid muß im Metall bleiben. Der Eisenoxydgehalt der Schlacke behindert die Entschwefelung.

Schlußfolgerungen.

Als Ergebnis dieser Hauptarbeiten über das Verhalten des Schwefels im basischen Siemens-Martin-Ofen, denen sich der Inhalt der sonstigen in der Literatur vorgefundenen Arbeiten anschließt, kann folgendes festgestellt werden: Es herrscht allgemein die Auffassung, daß der Schwefel, der mit dem Roheisen, dem Schrott und den Zuschlägen in den Ofen gelangt, den Schwefelgehalt des Fertigstahls beeinflußt. Diese Auffassung entspricht bestimmt den tatsächlichen Verhältnissen. Ebenso herrscht Uebereinstimmung darüber, daß aus schwefelhaltigem Heizgas Schwefel in den Stahl übergeht. Keine Uebereinstimmung besteht jedoch über die Frage, wann dieser Schwefelübergang stattfindet. Die Hauptmeinung — Diehl und Herty — spricht sich dahin aus, daß der Schwefel vom niederschmelzenden Schrott aus dem Heizgas aufgenommen wird. Infolge von Gleichgewichtsbeziehungen soll — nach Herty — nach dem Niederschmelzen noch eine Schwefelaufnahme aus dem Heizgas durch die Schlacke möglich sein. Demgegenüber findet — nach Jung — die Beeinflussung des Schwefelgehalts im Fertigstahl durch den Schwefelgehalt des Heizgases erst nach dem Einschmelzen, also nur durch die Schlacke statt. Weiterhin ist es noch nicht klar, ob nur der als Schwefelwasserstoff gebundene Schwefel in den Stahl übergeht, oder ob auch der Schwefel des Schwefeldioxyds den Schwefelgehalt des Fertigstahls beeinflussen kann. — Sehr weit gehen die Meinungen über die Entschwefelung auseinander. Daß ein Teil des Schwefels während des Kochens der Schmelze wieder ins Gas übergeht, ist eine allgemein verbreitete Auffassung. Daß die Schlacke für die Entschwefelung eine wichtige Rolle spielt, steht gleichfalls fest. Während aber Herty behauptet, daß die Entschwefelung lediglich durch den Basizitätsgrad der Schlacke, also ihren Kalkgehalt, bestimmt wird, und Diehl findet, daß eine Entschwefelung durch die Einwirkung von Kalk oder Mangan zustande kommen kann, behauptet die Gegenseite, deren Hauptvertreter Osann und Colclough sind, eine Entschwefelung könne nur durch die direkte Einwirkung des Mangans bewirkt werden.

Ziele der Arbeit.

Daraus ergibt sich als Ziel der vorliegenden Arbeit die Klärung folgender strittiger Fragen:

Zu welcher Zeit findet während der basischen Siemens-Martin-Schmelze die Hauptübertragung des Schwefels vom Heizgas auf den Einsatz statt?

Geht auch der Schwefel des Schwefeldioxyds in das Stahlbad über?

Und schließlich als Hauptziel: Beeinflußt der Kalk oder das Mangan die Entschwefelung maßgebend?

Versuchsplan.

Es wurde zunächst untersucht, ob auf statistischem Wege Ergebnisse zu erwarten wären. Zu diesem Zweck wurden für ein ganzes Jahr die zusammengehörigen Schwefelwerte im Roheisen und Fertigstahl für einen Siemens-Martin-Ofen herausgezogen, um zu ähnlichen Ergebnissen über die Abhängigkeit des Stahlschwefels vom Roheisenschwefel zu gelangen wie Diehl in Abb. 1. Dieser Versuch mißlang vollständig. Der Einfluß anderer Umstände muß überwogen haben. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei den üblichen Schrott-Roheisen-Schmelzen das Roheisen nur 10—15 % des Gesamtschwefels einführt.

Da die statistische Methode nach dem ganzen Aussehen der Kurven auch für die weiteren Untersuchungen wenig Aussichten auf Erfolg zu bieten schien, wurde versucht, durch eigene Versuchsschmelzen Ergebnisse zu erzielen.

Diese Schmelzen wurden in einem gutgehenden 60 t-Maerzofen der Julienhütte, Bobrek OS., erschmolzen. Es wurden nur reine Roheisen-Schrott-Schmelzungen mit flüssigem Roheiseneinsatz und Schmelzungen ohne Roheisen im Einsatz untersucht, da nach unseren Erfahrungen — mindestens beim Arbeiten mit flüssigem Roheisen — der Schwefelgehalt des Fertigstahls mit steigendem Roheiseneinsatz stark abfällt, sodaß die Beobachtung der Vorgänge stark erschwert wird. Alle Schmelzungen wurden flott auf gewöhnlichen weichen Flußstahl mit etwa 0.09 bis 0.14 % C und 0.45 bis 0.55 % Mn heruntergearbeitet und sofort abgestochen. Der Einsatz bestand aus Schienenschrott, da es nur bei dieser Schrottsorte und bei genügend großer Probenzahl möglich schien, eine hinreichend genaue Durchschnittsanalyse des Schrotts zu erhalten, auf Grund deren man dann die Gewichtsverhältnisse während des Schmelzungsverlaufs — besonders die Schlackenmengen — errechnen konnte. Als Rechnungsgrundlage diente der Phosphorgehalt, da sich die Rechnung hiermit — in Uebereinstimmung mit anderen Arbeiten — als sicherer erwies als beim Zugrundelegen des Mangangehalts, wobei durch die Manganverdampfung große Fehler entstehen können. Auf diese Weise wurden die Schmelzungsbogen für sämtliche Schmelzen ausgearbeitet, die der Arbeit beigefügt sind. — Eisen- und Schlackenproben wurden genommen, sobald die Schmelzung einigermaßen flüssig war, meist 30 Minuten nach dem Roheiseneinguß und von diesem Zeitpunkt an alle 30 und später alle 15 Minuten. Die letzten Proben wurden unmittelbar vor dem Manganzusatz und unmittelbar vor dem Abstich genommen. Die Stahlproben erhielten zur Vermeidung von Seigerungen Aluminium-Zusatz. Zur Ermittelung der Schlackenzusammensetzung wurde immer aus jeder der 3 Einsatztüren gleichzeitig je 1 Probe genommen, die zu einer Durchschnittsprobe vereinigt wurden. Sämtliche Gewichte wurden möglichst genau festgestellt. Es ergaben sich genügend Beziehungen zur Nachprüfung der errechneten Gewichte, deren Ergebnis durchaus befriedigte. Der Einsatz bestand gewöhnlich aus 81 % Schienenschrott und 19 % Roheisen; das Ausbringen betrug durchschnittlich 93 %. Die Gasverhältnisse waren folgende: Zwei Drittel des Wärmebedarfs wurden durch Generatorgas mit 1,5 g Schwefel/m³, das aus einer Kohle mit durchschnittlich 1 % Schwefel hergestellt wurde, gedeckt, und das letzte Drittel durch Mischgas aus etwa 35 % Koksofengas mit 7 g Schwefel/m³ und 65 % schwefelfreiem Gichtgas. Das verwendete Dreigas hatte einen

durchschnittlichen Schwefelgehalt von 1.8 g/m³. Schwefelbestimmungen im Frischgas am Ofenkopf konnten leider nicht ausgeführt werden, da eine Versuchseinrichtung, die die sichere Bestimmung kleiner Schwefelmengen bei kurzen Probezeiten — Umstellperiode — gestattet, von unserem Laboratorium erst ausgearbeitet wird. Da — von einigen sofort zu erwähnenden Ausnahmen abgesehen — stets mit dem gleichen Gas gearbeitet wurde, konnte von der Bestimmung des absoluten Schwefelgehalts des Gases am Ofenkopf auch abgesehen werden.

Die Schmelzungen selbst wurden zu 3 Versuchsreihen geordnet. Bei der ersten wurde in verschiedenen Zeitabschnitten dem Heizgas Schwefel zugesetzt. Bei der zweiten wurde mit steigendem Kalksatz und bei der dritten mit wechselnder Manganmenge im Einsatz gearbeitet.

Durchführung der Versuche.

Durch die 1. Versuchsreihe sollte festgestellt werden, wann im Verlaufe der Schmelzung die Hauptschwefelaufnahme eintritt. Es wurde deshalb dem Heizgas Schwefel zugesetzt und zwar einmal während der ganzen Schmelzung, einmal während des Einschmelzens und einmal erst von dem Augenblicke an, in dem der letzte Schrottberg unter der Badoberfläche verschwunden war, bis zum Abstich. — Der Schwefel wurde durch Oeffnungen in den Ofenstirnwänden fortlaufend in die Luftzüge an der Gaseintrittsseite geworfen. Die Schwefelmenge betrug im ersten und zweiten Falle 28 kg/h, im letzten Falle allerdings nur 21 kg/h. In Abb. 9 sind die Schwefelgehalte des Bades für die 3 Vergleichsschmelzungen nebst einer gleichartigen Schmelzung ohne Schwefelzusatz zusammengestellt — es sind die Schmelzungen Nr. 8, 17, 18, 19 —. Der erhöhte Schwefelgehalt des Gases macht sich in den ersten beiden Schmelzungen deutlich bemerkbar, die bei der ersten Probe etwa 0.070 % Schwefel haben; der Schwefelgehalt des Fertigstahls liegt entsprechend hoch. Beim Schwefelzusatz nur während des Auskochens und Fertigmachens dagegen tritt keine Beeinflussung des Schwefelgehalts im Fertigstahl ein. Diese Schmelzung hat wie die Vergleichsschmelzung bei der ersten Probe etwa 0.055 % Schwefel, und die beiden Schwefelkurven laufen dann parallel; eine Beeinflussung durch den erhöhten Schwefelgehalt des Gases tritt in diesem Falle also nicht auf. Die Schwefelgehalte der Schlacken sind normal. — Die Hauptschwefelübertragung findet demnach beim Einschmelzen statt, wo der Schwefel aus dem Gas unmittelbar auf

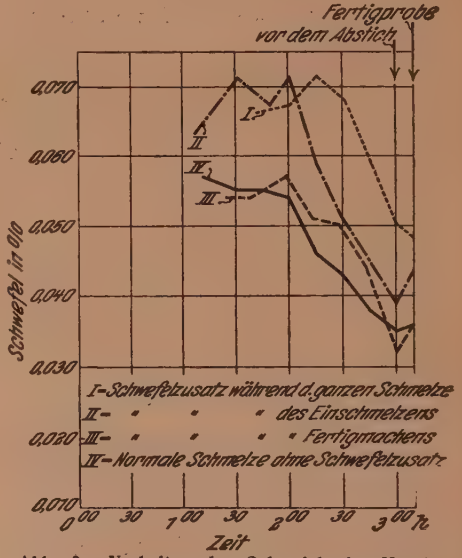

Abb. 9. Verhalten des Schwefels im Metall bei Schwefelzusatz zum Heizgas.

den niederschmelzenden Schrott übergeht. Mit steigendem Schwefelgehalt des Gases wächst der Schwefelgehalt der Schmelzung. Sobald sich nach erfolgtem Einschmelzen eine Schlackendecke gebildet hat, findet keine merkbare Beeinflussung des Schwefelgehalts und der Entschwefelung des Stahlbades durch die verschiedene Höhe des im Gase enthaltenen Schwefels mehr statt.

Da der zugesetzte Schwefel sich bei diesen Versuchen nur als Schwefeldioxyd im Gas befunden haben kann, ist mit der Versuchsreihe zugleich nachgewiesen, daß dieser Schwefel genau so wie der aus dem Schwefelwasserstoff stammende auf das Bad übertragen werden kann.

Bei den Schmelzungen mit steigendem Kalksatz wurde die Menge des Einsatzkalks von 0 bis 4 % gesteigert; der Mangangehalt im Einsatz blieb bei allen Schmelzungen ungefähr gleich und betrug etwa 1,10 %. Es sollen zunächst einige kennzeichnende Bilder für den Schmelzungsverlauf bei dieser Versuchsreihe wiedergegeben werden. Abb. 10 zeigt

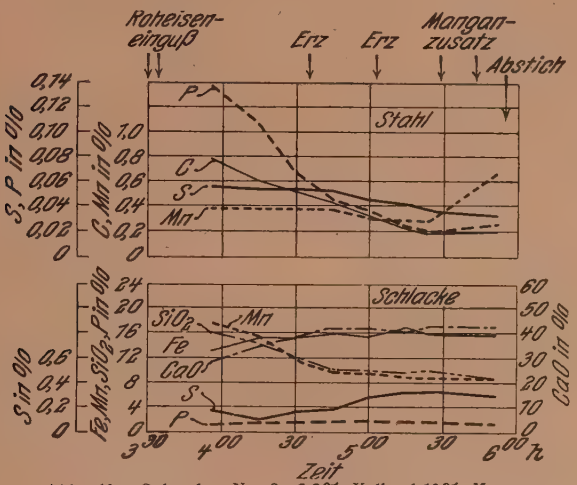

Abb. 10. Schmelze Nr. 8; 3,3% Kalk, 1,10% Mangan im Einsatz.

die Verhältnisse bei einer Schmelzung mit 3.3 % Kalk im Einsatz — Nr. 8 —. Der Schmelzungsverlauf ist ganz normal. Der Kohlenstoff- und der Phosphorgehalt des Bades nehmen regelmäßig ab, der Mangangehalt fällt langsam von 0.39 auf 0.30 % vor dem Ferromanganzusatz. Der Schwefelgehalt hat bei der ersten Probe seinen Höchstwert und beginnt dann zunächst langsam und später bis zum Abstich schneller abzufallen. Allerdings wurde bei der Schwefelkurve mitunter am Anfang auch ein schwacher Anstieg beobachtet. Diese Erscheinung läßt sich vielleicht folgendermaßen erklären: Die ersten Proben wurden genommen, während die Schmelzungen noch nicht losgekocht waren und teilweise schäumten. Um dem Schäumen zu begegnen, wurde Luft abgedreht und im Ofen eine stark reduzierende Atmosphäre geschaffen. In diesem Falle wird das Bestreben des Schwefels, vom Gas zum Stahl über-

zugehen, an den Stellen, an denen noch Teile des Metallbades oder Schrottberge frei liegen, zunehmen und dadurch eine Schwefelanreicherung im Bade möglich sein. In der Schlacke fallen Mangan- und Kieselsäuregehalt allmählich ab, der Eisengehalt steigt schwach an. Die Einwirkung eines Erzzusatzes auf den Eisengehalt ist deutlich zu erkennen. Der Kalkgehalt steigt bis zum Schluß der Schmelzung. Der Schwefelgehalt steigt gleichfalls, sinkt allerdings bei der letzten Probe schwach ab. Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei einer zweiten Schmelzung — Nr. 2 — (Abb. 11), die vollständig ohne Kalk eingesetzt wurde. Die Kohlen-

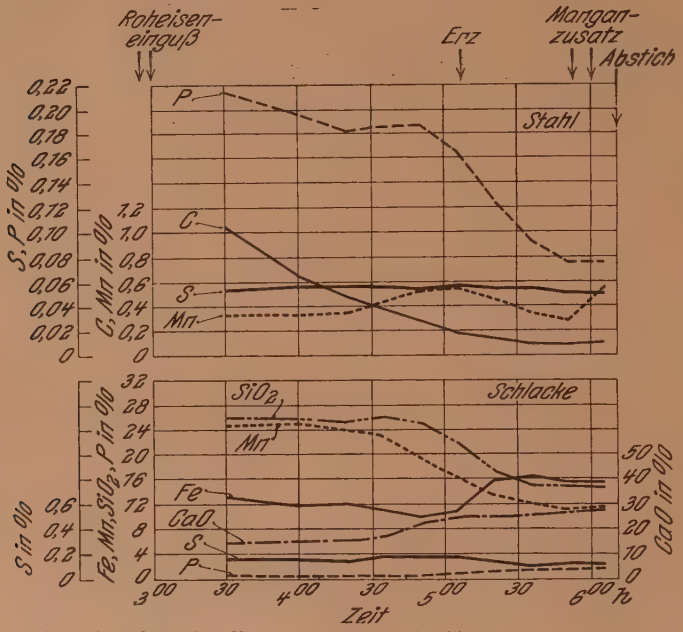

Abb. 11. Schmelze Nr. 2; ohne Kalk, 1,34% Mangan im Einsatz.

stoffkurve verläuft selbstverständlich normal. Der Phosphorgehalt fällt zwar auch, bleibt aber mit 0.075 % vor dem Abstich stark über dem üblichen. Die Mangankurve zeigt einen ausgesprochenen Manganbuckel. Der Schwefelgehalt hält sich auf gleichmäßiger Höhe und fällt nur am Schluß ganz allmählich ab. Irgendein Zusammenhang zwischen dem Manganbuckel, d. h. der Reduktion von Mangan aus der Schlacke und der späteren Rückwanderung in diese, und der Schwefelkurve ist nirgendwo zu erkennen. In der Schlacke verhalten sich Eisen, Mangan und Kieselsäure wie bei der vorherigen Schmelzung, doch liegen die Kieselsäure- und Mangangehalte bedeutend höher. Auch hier ist die Einwirkung des Erzes auf den Eisengehalt zu erkennen. Der Kalkgehalt der Schlacke steigt bis auf 27 %, da bei dem Mangel an Einsatzkalk der Boden stark angegriffen wird. Der Schwefelgehalt der Schlacke fällt ständig leicht ab und bleibt weit unter dem der vorhergehenden Schmelzung, er beträgt nur etwa ein Drittel davon.

In Abb. 12 sind die Schwefelgehalte der Schmelzungen aufgetragen, die mit gleichem Schrott- und Roheisen-einsatz, aber verschiedenem Kalksatz erschmolzen wurden. Die einzelnen Schmelzungen wurden jedoch nicht durch den Kalksatz, sondern durch den Kalziumoxydgehalt der Schlackenprobe unmittelbar vor dem Abstich gekennzeichnet; die Menge des Einsatzkalkes konnte nicht zur Kennzeichnung dienen, da mit verschieden großem Kalksatz die Menge des dem Herde entnommenen Kalkes wechselt; der Kalkgehalt der Giesgrubenschlacken bot gleichfalls keine einwandsfreie Vergleichsgrundlage, weil die Kieselsäuremenge, die aus der Rinne und der Pfannenmauerung herausgelöst wurde, ebenfalls schwankte. Wie schon vorher erwähnt, liegen die Anfangsschwefelgehalte aller Schmelzungen bei etwa 0.055 %. Die Schmelzung mit 23.16 % CaO erhielt überhaupt keinen Kalk im Einsatz. Der Schwefelgehalt kehrt bei dieser Schmelzung nach einigen kleinen Schwankungen schließlich zum Ausgangsgehalt zurück. Bei sämtlichen anderen Schmelzungen ist eine deutliche Abnahme des Schwefelgehaltes unverkennbar. Die Schwefelgehalte der Fertigproben sinken mit steigendem Kalkgehalt der Endschlacken. Da die Versuchsbedingungen für alle Schmelzungen praktisch gleich waren — gleicher Roheisen- und Schrotteinsatz, gleiche Behandlung der Schmelzungen, ungefähr gleicher Schwefelgehalt der ersten Probe —, bedeutet das: Mit steigendem Kalkgehalt der Schlacke wächst die Entschwefelungsgeschwindigkeit, was aus der größer werdenden Neigung der Schwefelkurven mit steigendem Kalkgehalt auch ohne weiteres zu sehen ist. Bei der Schlacke in Abb. 13 läßt sich das umgekehrte Bild feststellen. Mit steigendem Kalziumoxydgehalt wächst das Aufnahmevermögen der Schlacke für den Schwefel. Hier fällt aber nicht nur der Schwefelgehalt der Schlacke mit 23 % CaO, sondern auch noch der Schlacke mit 32.2 % CaO. Die in Abb. 12 gezeigte Entschwefelung des Stahles kommt also hier dadurch zustande, daß durch das

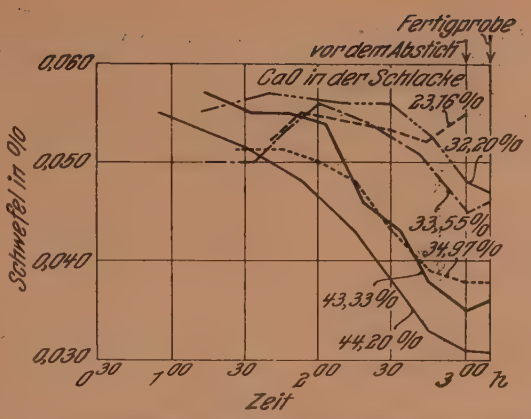

Abb. 12. Einfluß des Kalkgehaltes der Schlacke auf den Schwefelgehalt des Metalls.

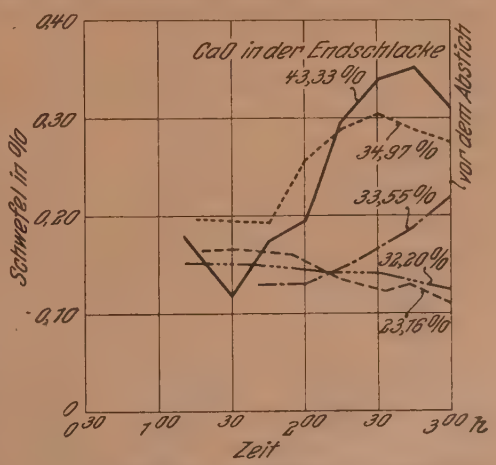

Abb. 13. Einfluß des Kalkgehaltes der Schlacke auf den Schwefelgehalt der Schlacke.

Anwachsen der Schlackenmenge während des Schmelzungsverlaufs auch bei sinkendem prozentualen Schwefelgehalt der Schlacke eine Entschwefelung des Stahlbades möglich ist. Bei den anderen Schlacken wächst die aufgenommene Schwefelmenge. Abb. 14 gibt ein Bild von der Verteilung

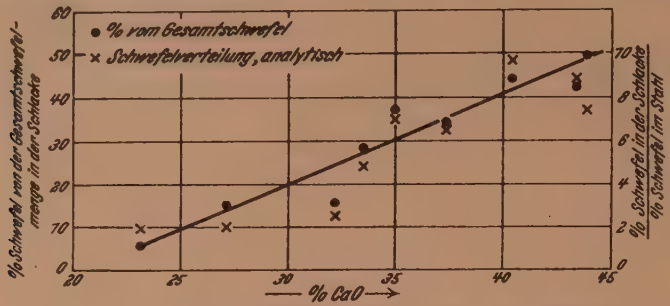

Abb. 14. Schwefelverteilung zwischen Stahl und Schlacke.

des Schwefels zwischen Stahl und Schlacke. Zugrunde gelegt sind die Verhältnisse unmittelbar vor dem Abstich. Betrachtet man zunächst die aus den Analysen errechneten Gewichtsmengen an Schwefel, so besteht anscheinend direkte Proportionalität zwischen dem Kalziumoxydgehalt der Schlacke und dem Gewichtsanteil vom Gesamtschwefel, der in der Schlacke gebunden ist. Er steigt von 6.8 % bei 23.16 % CaO in der Schlacke bis auf 49 % bei 44.20 % CaO. Der Schnittpunkt mit der Nullachse liegt etwa bei 20 % CaO. Das müßte heißen, eine Schlacke ist bei 20 % CaO für Schwefel nicht mehr aufnahmefähig. Der Schnittpunkt nach der anderen Seite, d. h. der Punkt, an dem die Schlacke den gesamten Schwefel aufnimmt, würde bei etwa 70 % CaO liegen. Doch erscheint eine Extrapolation bis zu einem derartig entfernt liegenden Punkte unzulässig. Es wurde fernerhin das Verhältnis des analytisch gefundenen Schwefelgehaltes in der Schlacke zu dem im Stahl gebildet; für 23.16 % CaO beispielsweise $\frac{0.055}{0.110} = 2.0$. Diese Punkte sind in der vorliegenden Abbildung gleichfalls eingetragen. Die Werte schließen sich für das untersuchte Intervall, wenn auch nicht so vollkommen, der eben gefundenen Geraden an. Die genauen Werte sind aus Tab. 8 ersichtlich.

Schmelze Nr.	% Mn im Einsatz	% S (Schlacke) / % S (Bad) (analytisch)	% S v. d. Gesamtschwefelmenge in der Schlacke	Entschwefelungsgeschwindigkeit = % Schwefelabn. / Stunde
1	1,55	2,00	5,92	0,0000
2	1,34	2,06	14,43	0,0033
3	1,00	2,56	15,10	0,0070
4	1,25	4,89	27,95	0,0093
5	1,12	7,18	37.00	0,0105
6	0,90	6,92	34,58	0,0120
7	1,24	9,71	44,80	0,0148
8	1,10	8,80	42,52	0,0152
9	1,11	7,42	48,63	0,0156
10	0,79	7,25	43,23	0,0080
11	1,04	5,88	32,75	0.0070
12	0,77	8.95	45,05	0,0166
13	0,48	5,85	42,90	0,0122
14	0,67	5,96	23,12	0.0232
15	1,83	7,05	35,90	0,0120
16	1,06	5,70	30,69	0,0130
16a	vor Manganzusatz			0,0140
16b	nach Manganzusatz			0,0120

Tab. 8. Zusammenstellung von Kennzahlen der verschiedenen Schmelzen.

Um einen kennzeichnenden Wert für die verschiedenen Schlacken zu erhalten, wurde die schon mehrmals erwähnte Entschwefelungsgeschwindigkeit des Stahles für die verschiedenen Schmelzungen festgestellt. Mit Entschwefelungsgeschwindigkeit wurde die Abnahme in Prozent Schwefel je h bezeichnet. Diese Werte wurden gleichfalls mit dem Kalkgehalt der Schlacken in Verbindung gebracht. Abb. 15 zeigt die Ergebnisse.

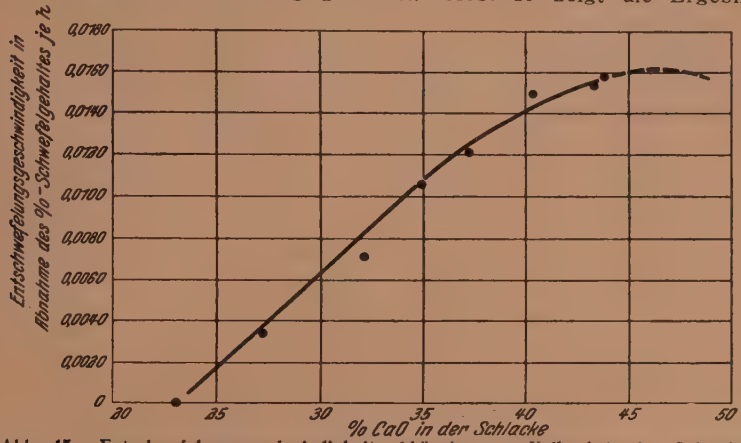

Abb. 15. Entschwefelungsgeschwindigkeit abhängig vom Kalkgehalt der Schlacke.

Die Entschwefelungsgeschwindigkeit Null liegt demnach bei etwa 23 % CaO in der Schlacke. Sie steigt nicht direkt proportional dem Kalkgehalt der Schlacke, sondern langsamer. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei höheren Kalkgehalten, etwa 45 %, sogar ein Höchstwert auftritt. Dieser Umstand würde sich folgendermaßen erklären lassen: Die Schlacken werden mit steigendem Kalkgehalt schwerer schmelzbar. Da unter den Versuchsverhältnissen mit annähernd gleicher Temperatur gearbeitet wurde, waren die Schlacken mit höherem Kalkgehalt steifer (Flußmittel wurden nicht angewendet). Damit wurde gleichzeitig die Badbewegung, das Kochen, vermindert und damit auch die Temperatur des Stahlbades herabgedrückt. Die Ausbildung des Höchstwertes in der Kurve der Entschwefelungsgeschwindigkeit wäre also auf den überlagernden Einfluß von Temperatur, Flüssigkeitsgrad der Schlacke und Badbewegung zurückzuführen. Eine genauere Untersuchung dieser Einflüsse konnte bisher noch nicht vorgenommen werden.

Als Ergebnis der vorliegenden Versuchsreihe kann vorläufig folgendes festgehalten werden: Der Kalkgehalt der Schlacke übt einen bestimmenden Einfluß auf die Entschwefelung des Stahles aus. Der Schwefelgehalt des Stahles ist dem Kalkgehalt umgekehrt, der der Schlacke ist ihm direkt proportional. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit wächst mit steigendem Kalkgehalt.

Es folgt nun die Beschreibung der letzten Versuchsreihe: Schmelzungen mit wechselndem Mangangehalt im Einsatz.

Bei der ersten Schmelzung — Nr. 10 — wurde ganz ohne Roheisen nach dem Schrott-Kohlungsverfahren gearbeitet. Der Kalkeinsatz betrug 4.7 %, das Mangan im Einsatz 0.79 %. Abb. 16 zeigt den Schmelzungsverlauf. Von den niedrigeren Mangangehalten abgesehen, entspricht er in etwa dem einer gewöhnlichen Schmelzung, nur verlaufen sämtliche Reaktionen träger als beim Arbeiten mit Roheisen. Das wird an dieser

Art der Zugabe des erforderlichen Reduktionsmittels überhaupt liegen: die Schmelzung kochte schlechter, die Temperaturen lagen die meiste Zeit niedriger als bei einer normalen Schrott-Roheisen-Schmelzung. Eine

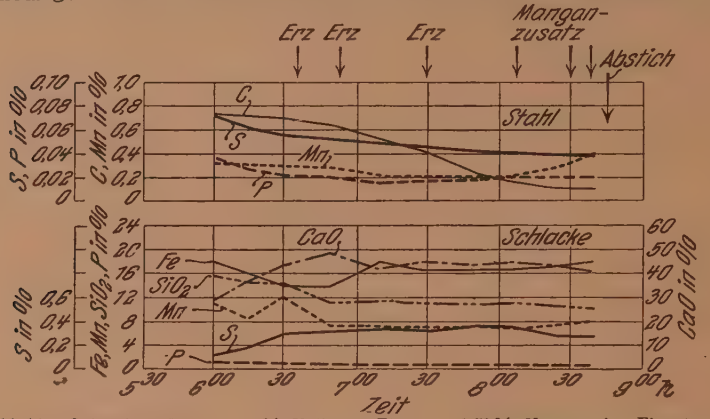

Abb.16. Schmelze Nr. 10; 4,7% Kalk im Einsatz; 0,79% Mangan im Einsatz; ohne Roheisen.

stetige Entschwefelung wurde trotzdem festgestellt. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit betrug immerhin etwa vier Siebtel der normalen. Ob diese Verminderung nur physikalischen Einflüssen zuzuschreiben war oder ob der geringere Mangangehalt gleichfalls eine entscheidende Rolle spielte, ließ sich hieraus noch nicht feststellen. Es mußte daher versucht werden, den Mangangehalt bei gewöhnlichen Schrott-Roheisen-Schmelzungen unter das übliche Maß herunterzudrücken. Der erste Versuch — Schmelze Nr. 11 — gelang nur unvollkommen. Das Roheisen — ein Hämatit-Uebergangseisen — hatte neben einem sehr hohen Siliziumgehalt einen höheren Mangangehalt als gewünscht. Der Mangangehalt im Einsatz betrug daher noch immer 1:04 %. Die Schmelzung arbeitete äußerst träge. Hieran konnte auch ein mehrmaliger Erzzusatz nichts ändern. Der Mangangehalt des Stahles blieb bei niedrigem Mangangehalt der Schlacke sehr hoch. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit betrug nur die Hälfte der nach den gewöhnlichen Verhältnissen zu erwartenden; auch war der Schwefelgehalt der Schlacke ungewöhnlich niedrig. Wieweit in diesem Falle der träge Schmelzungsverlauf und vor allem auch der hohe Kieselsäuregehalt der Schlacke — er war fast doppelt so hoch wie in den meisten anderen Fällen — gestört haben, ließ sich nicht einwandsfrei feststellen. Bei der nächsten Schmelzung — Nr. 12 — (Abb. 17) gelang es, ein Roheisen zu erhalten, das neben niedrigem Mangan- auch niedrigen Siliziumgehalt hatte. Der Mangangehalt im Einsatz betrug 0.77 %. — Bei den Schmelzun-

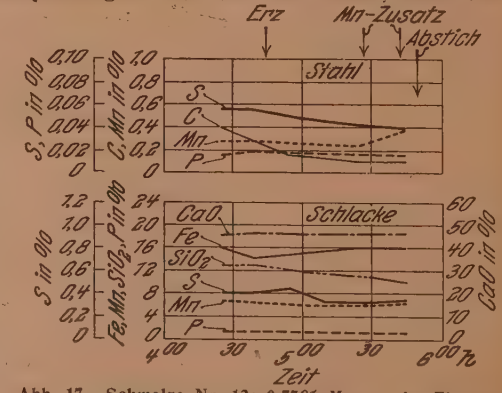

Abb. 17. Schmelze Nr. 12; 0,77% Mangan im Einsatz.

gen mit niedrigem Manganeinsatz wurde mit verhältnismäßig hohem Kalksatz gearbeitet, sodaß die Schlacken fast durchweg über 40 % Kalziumoxyd enthielten. — Trotz verhältnismäßig matten Roheisens arbeitete die Schmelzung gut. Die Mangangehalte in Stahl und Schlacke waren niedrig. Trotz dieser niedrigen Mangangehalte waren die Schwefelgehalte der Schlacke und die Entschwefelungsgeschwindigkeit durchaus normal. Eine weitere Schmelzung — Nr. 13 — (Abb. 18) hatte sogar nur 0.48 % Mangan im Einsatz.

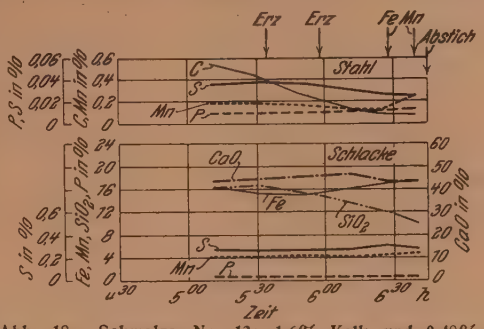

Abb. 18. Schmelze Nr. 13; 1,6% Kalk und 0,48% Mangan im Einsatz.

Das Roheisen hatte leider wieder zuviel Silizium. Die Schmelzung arbeitete aber sehr gut. Der Mangangehalt des Stahles fiel bis auf 0.14 % vor dem Ferromanganzusatz. Diese Schmelzung hatte mit 0.023 % Schwefel den absolut niedrigsten Schwefelgehalt von sämtlichen Versuchsschmelzungen. Leider war der Schwefelgehalt nach dem Einlaufen mit 0.037 % ebenfalls außergewöhnlich niedrig. Die Schmelzung war den Vergleichsschmelzungen gegenüber zu rein. Infolgedessen war auch die Entschwefelungsgeschwindigkeit zu niedrig. Sie betrug nur zwei Drittel der durchschnittlichen Geschwindigkeit. Da aber auch der Gesamtschwefelgehalt der Schmelzung nur zwei Drittel des normalen betrug, lag die Vermutung nahe, daß die Reaktionsgeschwindigkeit infolge zu geringer Schwefelkonzentration im Stahl sank. Um hierfür eine Gegenprobe zu erhalten, wurde noch eine letzte Schmelzung — Nr. 14 — mit 0.67 % Mn im Einsatz, aber höherem Schwefelgehalt (nach dem Einschmelzen 0.080 %) gemacht. Hier lag die Entschwefelungsgeschwindigkeit bedeutend über der durchschnittlichen. Doch rückte auch hier die Geschwindigkeit in unmittelbare Nähe der den Durchschnitt darstellenden Kurve, wenn man sie im Verhältnis des erhöhten Schwefelgehalts dieser Schmelzung zu dem der normalen Vergleichsschmelzungen verringerte. Eine Einwirkung des niedrigeren Mangangehalts auf die Entschwefelung war nicht zu erkennen. Es wurde daher schließlich noch kurz untersucht, wie ein erhöhter Mangangehalt sich auf die Entschwefelungsvorgänge auswirkte. Hier lagen zunächst zwei Schmelzungen — Nr. 1 und 2 — mit 1.55 und 1.34 % Mn im Einsatz, die ohne jeden Einsatzkalk erschmolzen waren, zum Vergleich vor. Die Schmelzung mit höherem Mangangehalt — Nr. 1 — fiel mit 23 % CaO in der Schlacke und zeigte trotz höherer Mangangehalte in Stahl und Schlacke keine Entschwefelung. Die andere — Nr. 2 — fiel mit 27 % CaO und zeigte trotz niedrigerer Mangangehalte eine ausgeprägte, wenn auch schwache Entschwefelung. Die Erreichung eines bestimmten Mindestkalkgehaltes in der Schlacke ist danach Vorbedingung für das Eintreten der Entschwefelung. Aus diesem Grunde wurden die beiden Schmelzungen auch schon oben zur Auswertung in der Kalkreihe mit herangezogen. Eine Schmelzung — Nr. 15 — die mit 1.83 % Mn im Einsatz und 2 % Einsatzkalk hergestellt wurde, zeigte dagegen eine schnellere Entschwefelung. Um endlich noch festzustellen, ob dem Mangan eine besondere entschwefelnde Wirkung

zuzuschreiben wäre, wenn es dem Bade erst zugesetzt wird, wenn die Schmelzung schon im vollen Kochen ist, wurde einer gewöhnlichen Schmelzung — Nr. 16 — ¾ h vor dem Abstich 1 % Ferromangan zugesetzt. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit war nach dem Manganzusatz noch eine Kleinigkeit niedriger als vorher. Sie entsprach im Durchschnitt jedoch der üblichen. Es muß allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß der Kalziumoxydgehalt der Schlacken bei den Schmelzungen mit erhöhtem Manganeinsatz durchweg unter den der Schmelzungen mit hohem Manganeinsatz lag. Er betrug etwa 35 %. Dieser Umstand ist beim Vergleich zu berücksichtigen.

Wie bei der Kalkreihe sind auch die Schwefelkurven der Schmelzungen der Manganreihe zuUebersichtsbildern zusammengestellt worden. Abb. 19 gibt die Veränderungen des Schwefels im Stahlbad, Abb. 20 die in der Schlacke wieder. Die bemerkenswerten Einzelheiten hierzu sind schon bei der Besprechung der verschiedenen Schmelzungen erwähnt worden. Bei Betrachtung von Abb. 19 darf die Tatsache, daß Schmelze II mit 39.6 % Kalkgehalt mit einem Endschwefelgehalt von 0.048 %, Schmelze V mit nur 36.3 % Kalkgehalt, dagegen mit viel geringerem Endschwefelgehalt (0.036 %) abgestochen wurde, nicht irreführen. Schmelze II (Nr. 14 der Tabellen) lief mit 0.080 % Schwefel ein; der Schwefelgehalt der letzten Ofenschlacke betrug 0.280 %. Schmelze V (Nr. 16 der Tabellen) lief mit 0.057 %

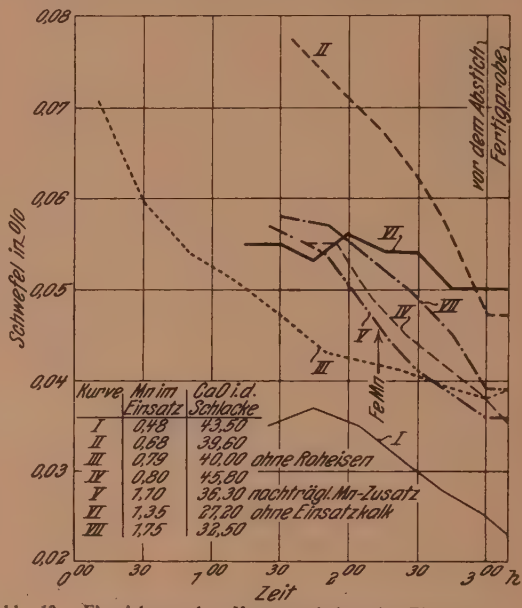

Abb. 19. Einwirkung des Mangangehaltes im Einsatz auf den Schwefelgehalt des Metalls.

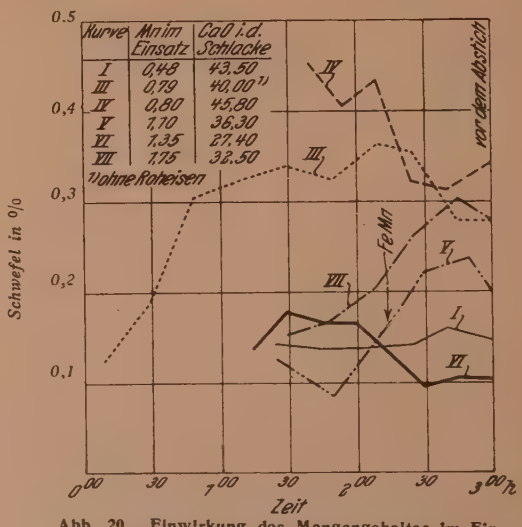

Abb. 20. Einwirkung des Mangangehaltes im Einsatz auf den Schwefelgehalt der Schlacke.

Schwefel ein; der Schwefelgehalt der Endschlacke betrug nur 0.205 %. Die kalkreichere Schlacke hat also wirklich mehr Schwefel aufgenommen. In Abb. 21 ist die bei der Kalkreihe gewonnene Kurve für die Ent-

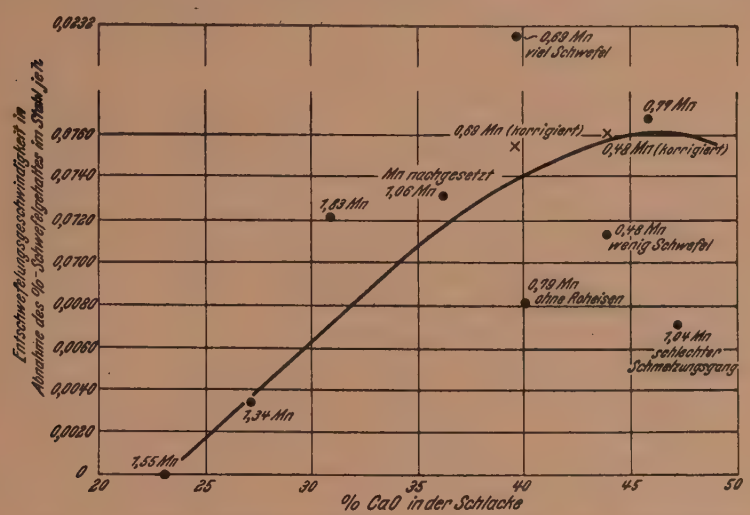

Abb. 21. Entschwefelungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Maganeinsatz.

schwefelungsgeschwindigkeit eingezeichnet; dazu sind dann die in der Manganreihe erhaltenen Werte eingetragen. Wie man sieht entspricht die Entschwefelungsgeschwindigkeit, von den bereits erwähnten Störungen und der einen Ausnahme bei übermäßig hohem Manganeinsatz abgesehen, unabhängig vom Mangangehalt dem Kalkgehalt der Schlacke.

Eine eindeutige Abhängigkeit der Entschwefelung vom Mangangehalt besteht nach dieser Versuchsreihe also nicht.

Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen.

Der in der Einleitung gegebenen rechnerischen Schwefelbilanz soll jetzt als Ergänzung eine Schwefelbilanz an die Seite gestellt werden, wie sie sich für eine normale Schmelzung mit einem Kalkgehalt der Schlacke vor dem Abstich von 40—44 % aus den Versuchen ergibt. Für den Schwefeleingang konnten natürlich sämtliche Versuchsschmelzungen mit der gleichen Einschmelzdauer herangezogen werden. Der Gesamtschwefelgehalt nach dem Einschmelzen beträgt etwa 40 kg. Davon entstammen 77 % dem Schrott, 11 % dem Roheisen und 12 % dem Brennstoff. Diese 12 % Schwefel aus dem Brennstoff entsprechen in diesem Falle auch gleichzeitig 12 % der Schwefelmenge, die während der Einschmelzzeit mit dem Gas überhaupt über den Herd geleitet wurde. Die Schmelzen liefen durchschnittlich mit 0.055 % Schwefel ein. Bei verlängerter Einschmelzdauer stieg selbstverständlich der Schwefelgehalt der Schmelzung durch die Aufnahme größerer Mengen Schwefels aus dem Gas. So lief z. B. eine Schmelzung, bei der nur mit festem Roheiseneinsatz gearbeitet wurde, mit über 0.060 und die Schmelzung überhaupt ohne Roheisen mit 0.070 % Schwefel ein. Von der ausgehenden Schwefelmenge

gelangen nur 4.0% ins Gas zurück. Der Rest verteilt sich auf Stahl und Schlacke, und zwar gelangten in diesem Falle 52.6 % in den Stahl und 43.4 % in die Schlacke. (Siehe Abb. 22, Tab. 9 und Anlage).

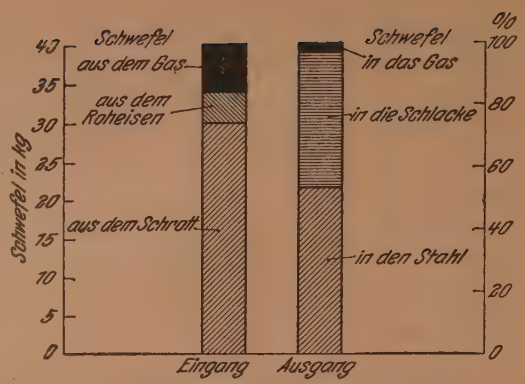

Abb. 22. Schwefelverteilung für eine 60 t-Schmelze mit 42% Ca O in der Schlacke.

Durch diese Schwefelbilanz, die feststellt, daß während des Einschmelzens 12 % des Gesamtschwefels aus dem Gas aufgenommen, während des Kochens und Fertigmachens aber 4 % an das Gas wieder abgegeben werden, wird die Antwort auf die erste Frage dieser Arbeit —

Schmelze Nr.	Eingang				Ausgang			
	kg Schwefel aus:				kg Schwefel in:			
	Schrott	Roheisen	Gas	Sa.	Gas	Stahl	Schlacke	Sa.
1	30,57	4,00	1,68	36,25				
2	32,92	2,95	2,50	38,37				
3	31,22	3,66	4,83	39,71				
4	28,74	3,99	5,71	38,44				
5	28,46	4,81	7,14	40,41				
6	29,60	4,63	0,42	34,65				
7	30,83	3,84	5,28	39,95	—0,62	22,36	18,21	39,95
8	29,94	5,81	6,27	42,02	2,99	22,43	16,60	42,02
9	31,57	3,39	5,03	39,99	2,38	19,32	18,29	39,99
15	30,63	4,50	7,37	42,50				
16	25,81	5,32	5,20	36,33				
Mittel	30,03	4,26	4,68	38,97	1,58	21,37	17,70	40,65
= %	77,06	10,93	12,01	100,00	3,89	52,57	43,54	100,00

Tab. 9. Schwefelbilanz für eine Schmelze mit 40-44 % Ca O in der Schlacke

Wann findet die Hauptübertragung des Schwefels vom Heizgas auf den Einsatz statt? — schon vorweggenommen. Den genaueren Nachweis bringt die erste Versuchsreihe. Da bei Schwefelzusatz zum Heizgas eine Beeinflussung des Schwefelgehalts der Schmelzung nur eintritt, wenn schon während des Einschmelzens Schwefel zugesetzt wird, der Schwefel-

gehalt der Schmelzung dagegen vollständig normal ist, wenn der Schwefel dem Gas nur während des Auskochens und Fertigmachens zugesetzt wird, folgt daraus, daß der Gasschwefel während des Einschmelzens auf den niederschmelzenden Schrott übertragen wird und die übertragene Schwefelmenge mit steigendem Schwefelgehalt des Gases wächst. Nach erfolgtem Einschmelzen, also nach Bildung der Schlackendecke, tritt eine merkbare Beeinflussung des Schwefelgehalts und der Entschwefelung des Bades durch erhöhten Schwefelgehalt des Gases nicht mehr ein.

Auch die zweite Frage: — Geht auch der Schwefel des Schwefeldioxyds ins Stahlbad über? — wird durch die erste Versuchsreihe beantwortet. Der Zusatzschwefel wurde unmittelbar in die aufsteigenden Luftzüge geworfen, mußte also bestimmt zu Schwefeldioxyd verbrennen. Da der Schwefelgehalt nach dem Aufschmelzen bei Schwefelzusatz während des Einschmelzens bedeutend höher war als ohne diesen Zusatz, geht bestimmt auch der Schwefel des Schwefeldioxyds auf den niederschmelzenden Schrott über. Diese Tatsache ist insofern von einiger praktischer Bedeutung, weil dadurch die von Stahlwerken häufig geäußerte Befürchtung, der erhöhte Schwefelgehalt des Koksgases sei, da als Schwefelwasserstoff vorhanden, besonders gefährlich, hinfällig wird.

Die zweite und dritte Versuchsreihe diente der Lösung der dritten Frage: Beeinflußt der Kalk oder das Mangan die Entschwefelung maßgebend? Für die Wirkung des Kalks ergab sich folgendes: Eine Entschwefelung des Stahls erfolgt erst, nachdem der Kalkgehalt der Schlacke ein bestimmtes Minimum — 20 % — überschritten hat. Mit steigendem Kalkgehalt wird der Schwefelgehalt des Stahls immer geringer. Das Umgekehrte gilt für die Schlacke, hier wächst der Schwefelgehalt mit steigendem Kalkgehalt. Praktisch ist es selbstverständlich von größter Wichtigkeit zu wissen, innerhalb welcher Zeit ein gewünschter Grad der Entschwefelung eintritt. Hierfür ist die Entschwefelungsgeschwindigkeit kennzeichnend. Auch die Entschwefelungsgeschwindigkeit wächst mit dem Kalkgehalt der Schlacke, doch scheint sie ihm nicht vollständig proportional zu sein, sondern bei höheren Kalkgehalten allmählich abzusinken, sodaß bei etwa 45 % Kalziumoxyd in der Schlacke ein Maximum in dieser Kurve erscheint (Abb. 15). Da die Schlacke mit steigendem Kalkgehalt zähflüssiger, die Kochbewegung geringer und dadurch der Temperaturanstieg des Stahlbades langsamer wird, kann dieser Höchstwert der Geschwindigkeitskurve durch den überlagernden Einfluß von Flüssigkeitsgrad der Schlacke, Badbewegung und Temperatur erklärt werden. Jedenfalls folgt aus den Versuchen ganz klar das Ergebnis: Der Kalk beeinflußt unmittelbar die Entschwefelung. — Anders die Wirkung des Mangans; eine eindeutige Abhängigkeit wie beim Kalk besteht nicht. Auch bei hohem Manganeinsatz tritt keine Entschwefelung ein, wenn der Kalkgehalt der Schlacke unter dem erforderlichen Mindestmaß bleibt. Dagegen wird bei sehr niedrigem Manganeinsatz — es wurden so niedrige Manganeinsätze erreicht, wie sie im praktischen Betriebe überhaupt nicht zu erreichen sind — die Entschwefelung bei genügend hohem Kalksatz nicht behindert; sie entspricht dem Kalziumoxydgehalt der Schlacke. Selbst bei Verwendung von Kohlungsmitteln ist eine merkbare Entschwefelung trotz geringen Mangangehaltes, geringer Badbewegung und meist niedriger Temperaturen festzustellen. Nur bei einem ungewöhnlich hohen Manganeinsatz, der praktisch sehr selten vorkommen wird, und mittlerem Kalksatz ist die Entschwefelung stärker, als nach dem Kalziumoxydgehalt der

Schlacke zu erwarten. Eine eindeutige und ausgeprägte Einwirkung des Mangans auf den Entschwefelungsvorgang erfolgt demnach nicht.

Die Entschwefelung im basischen Siemens-Martin-Ofen wird durch den Kalk bestimmend beeinflußt. Das Mangan hat im allgemeinen keinen Einfluß auf den Entschwefelungsvorgang. Lediglich bei Anwendung von übermäßig hohen Mangansätzen wird dadurch die Wirkung des Kalks noch gesteigert. Die praktische Lösung der Entschwefelungsfrage ist daher die: Je kalkreicher — also basischer — und flüssiger eine Schlacke, desto besser und schneller die Entschwefelung des Stahls.

Damit sind wichtige Fragen über das Verhalten des Schwefels im basischen Siemens-Martin-Ofen praktisch geklärt. Es bleibt schließlich noch die Frage nach den chemischen Reaktionen beim Uebergang des Schwefels aus dem Stahl in die Schlacke offen. Auch hierfür geben die Ergebnisse der Arbeit wenigstens einige Fingerzeige. Nach der verbreitetsten Meinung, die bei der Besprechung des Schrifttums umrissen wurde, ist in einer eisenoxydulhaltigen Schlacke, wozu auch die Martinschlacken gehören, weder Kalziumsulfid noch -sulfat existenzfähig; es würde sich mit dem Eisenoxydul in Eisensulfid umsetzen und dieses müßte ins Stahlbad zurückwandern; der Schwefel könne daher in der Schlacke nur als Manganverbindung bestehen. Das steht in Widerspruch zum praktischen Ergebnis der Arbeit, wonach die Entschwefelung fast ausschließlich durch den Kalkgehalt der Schlacke bestimmt wird. Man scheint sich bei der starken Betonung der Rolle des Mangans bei den Entschwefelungsreaktionen im Siemens-Martin-Ofen zu sehr von Analogieschlüssen von den Vorgängen beim Hochofenprozeß und im Roheisenmischer leiten zu lassen. Die Widersprüche werden sich daher klären, wenn man sich von diesen Analogien frei macht, indem man bedenkt, daß die Mangankonzentration im Hochofen bedeutend höher und die Temperatur viel niedriger ist. Die Beständigkeit des Mangansulfids wächst aber nach Feststellungen von Zen-ichi-Shibata [12]) mit sinkender Temperatur. — Zur weiteren Klärung der Frage wurden zu zwei Schmelzen, die bereits im vollen Kochen waren, 150 bezw. 300 kg Gips zugesetzt (Schmelze 20 und 21). Im ersten Falle trat überhaupt keine, im zweiten anfangs eine unbedeutende Rückschwefelung ein. Danach setzte sofort wieder die Entschwefelung des Stahles ein, obschon der Schwefelgehalt der Schlacke dauernd abnorm hoch blieb und der Schwefelgehalt des Gipses genügt hätte, den Stahl um 0.05 bezw. 0.10 % aufzuschwefeln. Die Ergebnisse des „Finkenerschen Versuchs", nach dem Kalziumsulfat in eisenoxydulhaltigen Schlacken unbeständig sein soll, scheinen also keine uneingeschränkte Gültigkeit zu haben. Man kann daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sich der Kalk an den Entschwefelungsreaktionen direkt beteiligt. — Wird der Uebergang des Schwefels vom Stahl in die Schlacke als reiner Lösungsvorgang betrachtet, so besagen die Versuche, daß das Lösungsvermögen der Schlacken für den Schwefel mit steigendem Kalkgehalt wächst. Die Frage nach der chemischen Bindung des Schwefels innerhalb der Schlacke wird dann überhaupt nicht dringend.

Ergänzt man die Ergebnisse früherer Forschungen durch die Ergebnisse dieser Arbeit, so erhält man schließlich folgendes Bild vom Verhalten des Schwefels im basischen Siemens-Martin-Ofen: Außer dem Schwefel, den Schrott, Roheisen und Zuschläge in den Ofen hineinbringen, nimmt der niederschmelzende Schrott noch Schwefel aus dem Heizgase

auf. Die Schwefelaufnahme wächst mit steigendem Schwefelgehalt des Heizgases, mit steigender Einschmelzdauer und mit der Größe der Schrottoberfläche. In welcher Form sich der Schwefel im Heizgase befindet, ist dabei gleichgültig. Die Schwefelaufnahme aus dem Gas ist beendet, sobald sich eine Schlackendecke auf dem Stahlbade gebildet hat. Es beginnt dann die Entschwefelung des Stahls. Der Schwefel wird von der Schlacke aufgenommen. Die Menge des von der Schlacke aufgenommenen Schwefels wächst mit steigendem Kalkgehalt der Schlacke. Die Entschwefelung ist im allgemeinen vom Mangansatz unabhängig. Lediglich übermäßig hohe Mangansätze können die Wirkung des Kalks noch verstärken. Ist der Kalkgehalt der Schlacke zu gering, so hat auch ein hoher Manganeinsatz keine Wirkung. Während der Entschwefelungsperiode wird ein geringer Teil des Schwefels von der Schlacke an das Heizgas zurückgegeben.

Zusammenfassung.

Aus dem Schrifttum wurde der bisherige Stand der Kenntnisse über das Verhalten des Schwefels im basischen Siemens-Martin-Ofen dargestellt.

Daraus wurden die Ziele der vorliegenden Arbeit entwickelt.

Durch geeignete Versuchsreihen wurde folgendes festgestellt:

1. Eine Schwefelaufnahme aus dem Heizgas erfolgt nur während der Einschmelzperiode. Die Schlacke nimmt keinen Schwefel mehr auf, sondern gibt meist geringe Schwefelmengen an das Gas zurück.

2. Für die Schwefelaufnahme durch den schmelzenden Schrott ist es gleichgültig, in welcher chemischen Verbindung sich der Schwefel im Heizgas befindet.

3. Der Kalkgehalt der Schlacke bestimmt die Höhe der Entschwefelung des Stahls. Je höher der Kalkgehalt, desto besser die Entschwefelung. Der Mangansatz beeinflußt die Entschwefelung kaum. Insbesondere behindert ein sehr niedriger Mangansatz die Entschwefelung nicht. Uebermäßig hoher Manganeinsatz verstärkt die Entschwefelung. Dies gilt aber nur, wenn der Kalkgehalt der Schlacke ausreichend hoch ist, sonst hat auch ein sehr hoher Mangansatz keine entschwefelnde Wirkung.

Literaturverzeichnis.

[1]) A. Jung: Die Aufnahme des Schwefels aus dem Heizgas im Siemens-Martin-Ofen. Ber. Stahlw.-Aussch. V. d. E. Nr. 83 (1924).

[2]) J. Bronn: Verringerung und Verhalten des im Generatorgas enthaltenen Schwefels im Siemens-Martin-Ofen. Ber. Stahlw.-Ausschuß V. d. E. Nr. 89 (1925).

[3]) B. Osann: Lehrbuch des Eisenhüttenwesens Band I (2. Aufl.) S. 630/1, Band II (2. Aufl.) S. 432/5.

[4]) A. N. Diehl: Verhalten des Schwefels beim basischen Siemens-Martin-Verfahren. Year Book Am. Steel Inst. (1926) S. 54/116.

[5]) C. H. Herty jr.: Schwefelaufnahme während des Einschmelzens im basischen Siemens-Martin-Ofen. Min. Met. 7 (1926) S. 444/7.

[6]) C. H. Herty jr., A. R. Belyea, E. H. Burkhart und C. C. Miller: Ueber einige die Entschwefelung im basischen Siemens-Martin-Ofen bestimmende Einflüsse. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 71 (1925) S. 512/39.

[7]) Sten Dahlström und Arthur Ahrén: Studie über das Verhalten des Schwefels im basischen Siemens-Martin-Betrieb. Jern. Ann. 113 (1929) S. 59/74.

[8]) Bericht St. u. E. 50 (1930) S. 450/52.

[9]) St. u. E. 41 (1921) S. 364.

[10]) C. Dichmann: Der basische Herdofenprozeß 2. Aufl. S. 152/5.

[11]) T. P. Colclough: Studie über die Reaktionen im basischen Siemens-Martin-Ofen. Trans. Faraday Soc. 21 (1925/26) S. 202/23.

[12]) Zen-ichi-Shibata: Theoretische Beobachtungen über die entschwefelnde Wirkung des Mangans (Auszug) St. u. E. 49 (1929) S. 1268/9.

Bemerkungen zur Schwefelbilanz (Tab. 9 u. Abb. 22)

Zur Feststellung des Schwefeleingangs wurden sämtliche Schmelzen der Kalkreihe (Nr. 1—9) herangezogen, ebenso die Schmelzen 15 und 16 der Manganreihe, da diese alle ähnliche Einschmelzzeiten und ähnliche Behandlung der Schmelzen bis zu diesem Zeitpunkt aufwiesen. Die Schmelze nach dem Schrottkohlungsverfahren und die Schmelzen mit Hämatitroheisen mußten wegen zu langer Einschmelzdauern bezw. wegen der Unregelmäßigkeiten im Gange dieser Schmelzen ausgeschieden werden.

Als Schwefelquelle kommen Roheisen, Schrott und Gas in Betracht. Der Eingang aus Roheisen und Schrott wird aus den bekannten Einsatzgewichten und -analysen berechnet. Die aus dem Gas übergegangene Schwefelmenge kann nicht ohne weiteres bestimmt werden. Es wurde angenommen, daß bis zum Loskochen der Schmelzen noch keine nennenswerten Schwefelmengen ans Heizgas zurückgegeben sind. Die Summe der Schwefelmengen aus Metallbad und Schlacke von der ersten mengenmäßig berechenbaren Analyse der einzelnen Schmelzbögen wurde dementsprechend als Gesamtschwefeleingang angenommen, die Differenz gegenüber dem Schwefel aus Roheisen und Schrott zeigt den aus dem Heizgas aufgenommenen Schwefel an. Da der verwendete Kalk nur Spuren von Schwefel hatte, konnte der mit dem Kalk eingesetzte Schwefel vernachlässigt werden. — Für den Schwefelausgang konnten nur die normalen Schmelzen mit 40—44 % CaO in der Schlacke (also Schmelze 7—9) berücksichtigt werden. Maßgebend war die letzte aus dem Ofen gezogene Probe, da der Schwefelabbrand während des Abstichs in diesem Zusammenhang nicht interessiert. Die Menge des im Metall und in der Schlacke dann noch enthaltenen Schwefels wird den einzelnen Schmelzbögen entnommen. Die Differenz gegenüber dem Schwefeleingang ergibt die ans Gas zurückgegebene Schwefelmenge. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 9 zusammengestellt und zu Mittelwerten vereinigt. Abb. 22 gibt diese Mittelwerte schaubildlich wieder.

Tabellen

der

Schmelzen Nr. 1—21

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Bad Mn %	Bad P %	Bad S %	Bad Si %	Schla Fe %	Schla SiO_2 %	Schla Mn %	Schla P %
	Schmelze Nr. 1										
000-005	Herdreparatur Schrott	52700	0,24	0,52	0,071	0,058	0,14				
005-120	Einsatz Fe Mn	600		76,00	0,36						
320-325	Roheiseneinguß Roheisen	12500	4,02	2,30	0,63	0,032	0,33				
355	Probe I Wühlt rechts und links		0,915	0,42	0,207	0,050		18,35	11,45	26,17	2,15
415	„ II „ „		0,625	0,50	0,188	0,050		18,57	12,05	27,40	1,87
435	„ III Kocht noch aus		0,47	0,44	0,164	0,055		18,74	12,00	27,06	1,94
437	Erzzusatz Kiiruna	300									
455	Probe IV Alles los, kochte gut		0,325	0,42	0,148	0,054		20,05	11,45	24,24	2,10
500	Erzzusatz Kiiruna	350									
515	Probe V		0,20	0,36	0,131	0,053		22,58	11,00	19,15	2,70
525	Probe VI		0,155	0,35	0,122	0,053		21,19	11,30	19,20	2,54
527	Manganzusatz	225									
540	Manganzusatz	90		76,00	0,36						
542	Probe VII		0,115	0,50	0,100	0,055		21,31	10,50	16,08	2,70
545	Abstich		Durch Zusätze in der Pfanne verändert								
	Gute Blöcke	62380									
	Schrott	1300									
	Met. Ausbringen	63680									
	Abstichschlacke	1500									
	Pfannenschlacke	1050									
	Schmelze Nr. 2										
000-010	Herdreparatur Schrott	54860	0,37	0,70	0,082	0,60	0,23				
010-140	Einsatz FeMn	250		77,20	0,36						
255-300	Roheiseneinguß Roheisen	11800	3,87	2,73	0,58	0,025	0,66				
330	Probe I Schmelze noch nicht los		1,05	0,33	0,213	0,052		13,17	25,83	24,60	0,43
400	„ II „ „ „ „		0,64	0,32	0,195	0,055		11,69	25,74	24,90	0,365
420	„ III „ wühlt n. etwas		0,465	0,34	0,180	0,055		12,18	25,12	23,93	0,37
435	„ IV „ „ „ „		0,375	0,42	0,184	0,055		10,86	25,86	22,94	0,30
450	„ V „ „ „ „		0,27	0,52	0,185	0,053		9,96	24,90	19,28	0,33
505	„ VI Schmelze los, kocht gut		0,175	0,53	0,164	0,056		10,70	21,90	16,30	0,685
510	Erzzusatz Kiiruna	150									
520	Probe VII		0,14	0,45	0,124	0,054		15,81	17,39	13,20	0,825
535	„ VIII		0,09	0,34	0,092	0,054		16,21	14,85	12,00	1,18
550	„ IX		0,085	0,28	0,075	0,050		15,55	14,84	11,11	1,27
552	Manganzusatz FeMn	200									
602	„ FeMn	100									
605	Probe X		0,15	0,54	0,075	0,050		15,47	14,50	11,41	1,26
610	Abstich		Durch Zusätze in der Pfanne verändert								
	Gute Blöcke	63400									
	Schrott	850									
	Met. Ausbringen	64250									
	Abstichschlacke	3370									
	Pfannenschlacke	1540									

Schlacke			Menge											
			Metall					Schlacke						
CaO	S		Fe	Mn	P	S	Ges.	Fe	Mn	SiO_2	P	S	CaO	Ges.
%	Ges. %	Sulfid %	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
				274,0	37,42	30,57	52700							
				456,0	2,16	—	600							
				287,5	78,75	4,00	12500							
15,63	0,163		im	1017,5	118,33	34,57	65800							
15,30	0,165		FeMn	239,4	1,03	—	315							
17,02	0,160			1256,9	119,36	34,57	66115							
18,09	0,137			270,8	95,43	34,82	64460	219	264,2	124,8	22,90	1,43	197	1090
20,05	0,123			232,2	84,50	34,19	64500	282	239,4	137,5	33,83	1,53	251	1250
20,79	0,130			225,4	78,58	34,14	64410	333	301,4	177,4	39,75	2,04	326	1570
23,16	0,110			322,2	64,43	35,44	64430	433	326,4	213,1	54,93	2,23	470	2030
				384,0	44,99	32,92	54860							
				193,0	0,91	—	250							
				322,1	68,44	2,95	11800							
13,97	0,151	0,075	im	899,1	114,34	35,87	66910							
13,48	0,144	0,107	FeMn	231,6	1,08	—	300							
15,45	0,134	0,106		1130,7	115,42	35,87	67210							
16,87	0,176	0,120												
21,38	0,165	0,110												
24,70	0,165	0,110		347,7	107,58	36,74	65600	100	161,3	216,8	6,76	1,63	245	990
24,35	0,130	0,070		292,3	80,54	35,07	64950	634	529,0	697,0	33,80	5,21	976	4010
24,85	0,093	0,053		220,0	59,52	34,94	64700	754	558,0	691,0	54,82	4,32	1155	4650
26,32	0,104	0,056		180,9	48,45	32,30	64600	807	576,6	770,2	65,89	5,40	1366	5190
27,23	0,103	0,063		359,7	48,56	32,38	64750	820	604,7	768,5	66,86	5,46	1448	5300

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Mn %	P %	S %	Si %	Schla Fe %	SiO_2 %	Mn %	P %
	Schmelze Nr. 3										
0⁰⁰-0⁰⁵	Herdreparatur Schrott	52910	0,28	0,63	0,081	0,059	0,21				
0⁰⁵-1²⁵	Einsatz Kalk	600									
3⁰⁰-3⁰⁵	Roheiseneinguß Roheisen	11800	4,13	2,66	0,52	0,031	0,42				
3³⁰	Probe I noch n. los, wenig Schl.		0,745	0,37	0,140	0,055		14,84	17,60	15,83	1,60
4⁰⁰	„ II noch nicht los		0,565	0,37	0,113	0,057		15,65	16,90	14,40	2,22
4³⁰	„ III wühlt stark		0,375	0,37	0,071	0,056		13,55	16,35	13,76	2,30
4⁴⁰	Erzzusatz Kiiruna	300									
4⁵⁰	Probe IV Schmelze los, kocht		0,225	0,38	0,063	0,056		15,73	15,80	11,58	2,01
4⁵⁵	Erzzusatz Kiiruna	250									
5⁰⁵	Probe V		0,125	0,32	0,052	0,053		17,05	14,70	9,80	1,75
5⁰⁸	Manganzusatz FeMn	250		77,00	0,036						
5¹⁸	„ „	100									
5²⁰	Probe VI		0,095	0,38	0,038	0,048		17,78	14,20	9,66	1,74
5²⁵	Abstich		0,085	0,46	0,039	0,047		15,24	13,80	11,78	1,69
								13,93	17,80	10,19	1,71
	Gute Blöcke	60130									
	Schrott	1420									
	Met. Ausbringen	61550									
	Abstichschlacke	1000									
	Pfannenschlacke	3200									
	Schmelze Nr. 4										
0⁰⁰-0⁰⁵	Herdreparatur Schrott	50440	0,325	0,94	0,088	0,057	0,20				
0⁰⁵-1⁴⁵	Einsatz Kalk	1000									
3²⁵ 3³⁰	Roheiseneinguß Roheisen	12100	3,93	2,47	0,52	0,033	0,42				
3⁵⁵	Probe I Schmelze wühlt noch		0,625	0,42	0,077	0,052		15,49	13,10	14,60	2,32
4⁰⁰	Erzzusatz Kiiruna	500									
4¹⁵	Probe II Schmelze wühlt n. etw.		0,43	0,30	0,051	0,056		19,67	11,70	14,15	2,45
4²⁰	Erzzusatz Kiiruna	600									
4³⁵	Probe III Schmelze los		0,21	0,24	0,030	0,054		19,10	11,55	12,67	2,53
4⁵⁵	„ IV		0,08	0,22	0,020	0,050		18,35	11,30	11,28	2,18
4⁵⁷	Manganzusatz FeMn	250		76,00	0,36						
5¹⁰	„ „	250									
5¹⁵	Probe V		0,10	0,59	0,030	0,045		19,01	10,90	11,28	1,87
5²⁰	Abstich		0,08	0,43	0,030	0,046		19,18	11,90	10,98	1,84
								16,89	15,90	10,89	1,67
	Gute Blöcke	58930									
	Schrott	1600									
	Met. Ausbringen	60530									
	Abstichschlacke	2500									
	Pfannenschlacke	2300									

cke			Menge											
			Metall					Schlacke						
CaO %	S Ges. %	S Sulfid %	Fe kg	Mn kg	P kg	S kg	Ges. kg	Fe kg	Mn kg	SiO_2 kg	P kg	S kg	CaO kg	Ges. kg
				333,3	37,57	31,22	52910							
				313,8	61,36	3,66	11800							
28,82	0,151			647,1	98,93	34,88	64710							
28,70	0,150		aus FeMn	269,5	1,28	—	350							
31,42	0,144			916,6	100,19	34,88	65060							
31,92	0,144			240,8	39,92	35,48	63360	462	340,5	464,5	59,01	4,23	938	2940
32,59	0,130			202,2	32,86	33,50	63240	644	370,4	555,6	66,07	5,01	1242	3780
32,20	0,123			240,0	24,00	30,31	63150	779	420,5	622,0	76,19	5,39	1410	4380
33,73	0,120													
34,87	0,122													
				483,5	45,78	28,74	50440							
				298,9	62,92	3,99	12100							
31,31	0,130			782,4	108,70	32,73	62540							
			im FeMn	380,0	1,80	—	500							
28,36	0,130			1162,4	110,50	32,73	63040							
30,49	0,150			147,0	18,28	33,08	61250	682	452,3	412,3	90,42	5,36	1088	3570
32,21	0,180			134,4	12,20	30,50	61000	809	497,4	498,3	96,50	7,94	1420	4410
33,55	0,220			361,1	18,36	27,54	61200	935	555,0	536,3	92,14	10,60	1651	4920
34,26	0,245													
31,63	0,210													

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Mn %	P %	S %	Si %	Schla Fe %	SiO_2 %	Mn %	P %
	Schmelze Nr. 5										
0⁰⁰-1²⁰	Einsatz Schrott	49070	0,305	0,82	0,081	0,058	0,12				
	Kalk	1240									
2⁵⁵-3¹⁰	Roheiseneinguß Roheisen	15500	3,70	2,06	0,51	0,031	0,15				
3²⁵	Probe I Wühlt stk., wenig Schl.		0,795	0,47	0,073	0,052		19,30	7,48	11,26	2,75
3⁵⁵	„ II Wühlt schwach		0,54	0,40	0,041	0,052		20,13	8,40	10,52	2,68
4¹⁰	„ III Nicht gz. los, Schl. dick		0,42	0,39	0,039	0,050		15,85	10,11	11,16	2,87
4¹²	Erzzusatz Kiiruna	250									
4²⁵	Probe IV Schmelze los, kocht gut		0,35	0,32	0,036	0,048		16,67	10,38	11,12	2,73
4⁴⁰	„ V		0,26	0,31	0,035	0,043		16,17	10,12	11,12	2,51
4⁴⁵	Erzzusatz Kiiruna	400									
4⁵⁵	Probe VI		0,155	0,26	0,030	0,039		19,80	9,00	10,27	2,22
4⁵⁸	Manganzusatz FeMn	300		77,00	0,36						
5⁰⁸	„ „	60									
5¹⁰	Probe VII		0,13	0,43	0,027	0,038		18,97	9,33	10,02	2,03
5⁴⁵	Abstich		0,11	0,43	0,028	0,038		17,33	10,30	10,77	2,05
								14,62	16,70	10,07	1,68
	Gute Blöcke	59540									
	Schrott	550									
	Met. Ausbringen	60090									
	Abstichschlacke	2600									
	Pfannenschlacke	2650									
	Schmelze Nr. 6										
0⁰⁰-0¹⁰	Herdreparatur Schrott	52850	0,11	0,50	0,070	0,056	0,00				
0¹⁰-1⁵⁵	Einsatz Kalk	1250									
3²⁵-3³⁰	Roheiseneinguß Roheisen	12500	4,02	2,60	0,62	0,037	0,33				
4⁰⁰	Probe I Wühlt noch stark		0,545	0,39	0,039	0,054		15,62	9,50	11,32	3,61
4²⁰	„ II das gleiche		0,415	0,38	0,033	0,052		13,33	10,22	11,17	3,76
4⁴⁰	„ III Wühlt schwach		0,29	0,33	0,026	0,050		13,42	9,86	10,33	3,16
4⁴²	Erzzusatz Kiiruna	300									
5⁰⁰	Probe IV Alles los, Schm. kocht		0,20	0,31	0,024	0,040		14,97	9,32	10,06	2,86
5⁰²	Erzzusatz	60									
5¹³	Probe V		0,12	0,25	0,024	0,037		17,06	8,83	9,54	2,40
5¹⁵	Manganzusatz	280		77,10	0,36						
5²⁵	„	70									
5³⁰	Abstich		0,145	0,63	0,030	0,036		18,25	8,06	9,62	1,96
			0,115	0,44	0,028	0,036		17,26	10,00	9,98	2,13
								16,12	13,93	9,93	1,76
	Gute Blöcke	61190									
	Schrott	500									
	Met. Ausbringen	61690									
	Abstichschlacke	2350									
	Pfannenschlacke	2930									

Schlacke			Menge											
			Metall					Schlacke						
CaO	S													
	Ges.	Sulfid	Fe	Mn	P	S	Ges.	Fe	Mn	SiO_2	P	S	CaO	Ges.
%	%	%	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
				402,4	39,75	28,46	49070							
				319,3	79,05	4,81	15500							
34,81	0,196		im	721,7	119,80	33,27	64570							
32,43	0,192		FeMn	273,6	1,54	—	360							
33,66	0,258			1005,3	121,34	33,27	64930							
34,32	0,288			201,4	22,66	30,21	62940	593	394,8	368,5	97,14	10,22	1218	3550
35,05	0,302			194,9	22,00	27,03	62840	629	432,6	393,7	97,80	11,75	1363	3890
33,00	0,286			163,0	18,81	24,45	62720	901	467,3	409,5	100,99	13,01	1502	4550
34,97	0,273			270,0	16,96	23,86	62800	975	516,2	479,6	104,38	14,03	1797	5140
36,55	0,308													
32,34	0,291													
				264,3	37,00	29,60	52850							
				325,0	77,50	4,63	12500							
39,94	0,19		im	589,3	114,50	34,23	65350							
40,92	0,20		FeMn	269,5	1,26	—	350							
42,64	0,24			858,8	115,76	34,23	65700							
41,41	0,26			198,6	15,38	25,63	64070	519	349,1	323,4	99,12	9,02	1437	3470
39,94	0,30			159,6	15,32	23,62	63830	705	394,0	364,7	99,18	12,39	1650	4130
37,30	0,25			403,0	19,19	23,03	63970	900	474,3	397,4	96,57	12,33	1839	4930
35,44	0,30													
34,03	0,24													

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Mn %	P %	S %	Si %	Schla Fe %	SiO_2 %	Mn %	P %
	Schmelze Nr. 7										
0^{00}-0^{15}	Herdreparatur Schrott	53160	0,39	0,87	0,073	0,058	0,12				
0^{15}-1^{45}	Einsatz Kalk	2050									
3^{15}-3^{20}	Roheiseneinguß Roheisen	12000	3,85	2,86	0,62	0,032	0,47				
3^{45}	Probe I Rechts noch Berg		0,90	0,52	0,195	0,050		15,62	17,80	22,68	0,95
4^{00}	„ II Wühlt stark		0,72	0,43	0,168	0,048		13,31	18,00	18,95	1,27
4^{15}	„ III Wühlt noch		0,65	0,45	0,143	0,049		12,48	14,80	16,47	1,51
4^{30}	„ IV Kocht noch aus		0,55	0,51	0,091	0,050		11,50	13,80	12,85	2,01
4^{33}	Erzzusatz Kiiruna	600									
4^{45}	Probe V Alles los, kocht gut		0,385	0,31	0,046	0,046		14,30	11,90	11,51	2,37
4^{48}	Erzzusatz Kiiruna	400									
5^{00}	Probe VI		0,25	0,31	0,030	0,042		16,35	10,00	10,22	2,10
5^{05}	Erzzusatz Kiiruna	300									
5^{18}	Probe VII		0,149	0,29	0,024	0,037		16,60	10,10	9,70	1,99
5^{20}	Manganzusatz Fe Mn	270		76,00	0,36						
5^{30}	„ „	170									
5^{32}	Probe VIII		0,135	0,56	0,029	0,035		16,51	9,65	10,12	1,80
5^{35}	Abstich		0,125	0,48	0,033	0,034		16,35	10,50	9,82	1,75
								16,03	13,15	10,62	1,53
	Gute Blöcke	61440									
	Schrott	500									
	Met. Ausbringen	61940									
	Abstichschlacke	5350									
	Pfannenschlacke	650									
	Schmelze Nr. 8										
0^{0}-0^{15}	Herdreparatur Schrott	53460	0,29	0,90	0,076	0,056	0,16				
0^{15}-1^{35}	Einsatz Kalk	2020									
3^{28}-3^{32}	Roheiseneinguß Roheisen	12100	3,93	1,99	0,50	0,048	0,33				
3^{55}	Probe I n. Schrottb. Schl. schl.		0,80	0,39	0,139	0,057		13,43	16,25	17,86	1,38
4^{15}	„ II Wühlt stark		0,605	0,38	0,107	0,055		15,35	14,40	15,92	1,65
4^{30}	„ III Wühlt noch Schl. dick		0,52	0,38	0,067	0,055		15,43	12,25	11,98	1,65
4^{33}	Erzzusatz Kiiruna	300									
4^{45}	Probe IV Schmelze los, kocht		0,44	0,38	0,046	0,054		16,25	10,25	10,31	1,87
5^{00}	„ V Schlacke gut		0,33	0,31	0,038	0,046		15,84	10,05	10,11	2,00
5^{03}	Erzzusatz Kiiruna	300									
5^{15}	Probe VI		0,225	0,29	0,025	0,043		17,24	10,00	9,47	1,92
5^{25}	„ VII		0,19	0,30	0,020	0,038		16,09	10,25	9,03	1,80
5^{29}	Manganzusatz Fe Mn	250		76,00	0,36						
5^{40}	„ „	70									
5^{43}	Probe VIII		0,18	0,60	0,027	0,035		16,17	9,05	9,07	1,58
5^{45}	Abstich		0,15	0,56	0,031	0,036		nicht bestimmt			
	Gute Blöcke	60730									
	Schrott	800									
	Met. Ausbringen	61530									

cke			Menge											
			Metall					Schlacke						
CaO	S Ges.	S Sulfid	Fe	Mn	P	S	Ges.	Fe	Mn	SiO_2	P	S	CaO	Ges.
%	%	%	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
				462,5	38,80	30,83	53160							
				343,2	74,40	3,84	12000							
19,14	0,23		im	805,7	113,20	34,67	65160							
26,70	0,26		FeMn	334,4	1,58	—	440							
34,07	0,26			1140,1	114,78	34,67	65600							
39,88	0,26													
38,80	0,30			197,6	29,33	29,33	63740	506	407,5	421,3	83,87	10,62	1374	3540
39,83	0,36			197,4	19,10	26,74	63670	733	458,0	448,0	94,16	16,14	1784	4480
40,55	0,38			184,7	15,29	23,57	63700	819	478,7	496,9	97,91	18,75	2000	4920
40,40	0,34			357,7	18,53	22,36	63880	884	524,1	516,3	96,26	18,21	2161	5350
40,47	0,33													
37,27	0,36													
				481,1	40,63	29,94	53460							
				240,8	60,50	5,81	12100							
28,72	0,180	0,102	im	721,9	101,13	35,75	65560							
34,46	0,116	0,082	FeMn	243,2	1,23	—	320							
38,75	0,174	0,100		965,1	102,36	35,75	65880							
42,10	0,193	0,130		243,6	29,46	34,61	64130	624	395,9	393,6	71,82	7,41	1617	3840
42,18	0,295	0,200		198,4	24,28	29,44	64000	610	389,2	386,9	77,00	11,36	1621	3850
41,03	0,340	0,240		185,5	15,95	27,50	63960	767	421,4	445,0	85,33	15,13	1826	4450
43,33	0,350	0,255		191,8	12,75	24,30	63940	766	429,8	487,9	88,53	16,66	2063	4760
43,33	0,308	0,230		384,5	17,30	22,43	64080	872	488,9	487,9	85,21	16,60	2335	5390

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Mn %	P %	S %	Si %	Schla Fe %	SiO_2 %	Mn %	P %
	Schmelze Nr. 9										
0^{00}-0^{10}	Herdreparatur Schrott	52610	0,31	0,87	0,102	0,060	0,21				
0^{10}-1^{20}	Einsatz Kalk	2730									
3^{35}-3^{40}	Roheiseneinguß Roheisen	12100	3,69	2,13	0,62	0,028	0,38				
4^{05}	Probe I Wühlt stark		0,73	0,50	0,095	0,055		19,56	10,00	11,86	2,29
4^{25}	„ II „ „		0,54	0,46	0,053	0,053		19,72	10,50	9,58	2,26
4^{45}	„ III „ noch		0,41	0,38	0,035	0,051		18,33	8,50	8,80	2,15
5^{05}	„ IV „ „ Kalk k. hoch		0,315	0,32	0,024	0,048		18,18	8,30	8,90	2,03
5^{10}	Erzzusatz Kiiruna	200									
5^{25}	Probe V Kocht gut, alles los		0,22	0,24	0,016	0,043		18,99	7,60	6,96	1,61
5^{30}	Erzzusatz Kiiruna	200									
5^{40}	Probe VI		0,15	0,19	0,016	0,035		19,97	7,70	7,22	1,58
5^{55}	„ VII		0,13	0,18	0,015	0,033		20,46	7,20	7,06	1,48
5^{57}	Manganzusatz FeMn	300									
6^{08}	„ „	250									
6^{10}	Probe VIII		0,14	0,62	0,021	0,031		20,95	7,20	7,90	1,48
6^{15}	Abstich		0,11	0,48	0,022	0,030		20,79	7,85	9,20	1,45
								17,19	15,15	9,24	1,21
	Gute Blöcke	60370									
	Schrott	610									
	Met. Ausbringen	60980									
	Abstichschlacke	6210									
	Pfannenschlacke	2100									
	Schmelze Nr. 10										
0^{00}-0^{10}	Herdreparatur Schrott	62210	0,26	0,79	0,100	0,031	0,20				
0^{10}-2^{50}	Einsatz Kalk	2320									
	Kohle	1830	68,74			0,44	14,55	Asche			
6^{0}	Probe I Noch Schrottberge		0,74	0,32	0,037	0,071		18,10	15,70	11,03	1,30
6^{15}	„ II Wühlt stark		0,72	0,29	0,026	0,060		16,29	14,36	8,45	1,24
6^{30}	„ III Kocht aus		0,69	0,29	0,022	0,054		13,99	14,38	12,13	1,13
6^{35}	Erzzusatz Kiiruna	210									
6^{50}	Probe IV Alles los, kocht schl.		0,63	0,27	0,020	0,051		14,16	11,42	7,26	1,01
6^{53}	Erzzusatz Kiiruna	400									
7^{10}	Probe V Kocht schw.		0,525	0,21	0,016	0,047		18,02	11,55	7,36	1,05
7^{30}	„ VI „ „ Schl. dick		0,40	0,21	0,017	0,043		16,63	11,15	7,16	1,00
7^{32}	Erzzusatz Kiiruna	400									
7^{50}	Probe VII		0,24	0,21	0,018	0,042		16,63	10,90	7,31	0,94
8^{05}	„ VIII		0,17	0,21	0,021	0,041		16,70	11,18	6,71	0,90
8^{08}	Manganzusatz FeMn	300		76,90	0,37						
8^{25}	Probe IX		0,115	0,29	0,021	0,039		17,12	10,50	7,46	0,86
8^{28}	Manganzusatz FeMn	200		76,90	0,37						
8^{37}	„ „	120									
8^{40}	Probe X					0,038		17,95	9,98	8,05	0,82
8^{45}	Abstich					0,039		19,42	10,66	8,05	0,86
								16,63	14,84	8,30	0,80
	Gute Blöcke	59940	0,115	0,41	0,020						
	Schrott	800	0,095	0,40	0,017						
	Met. Ausbringen	60740									
	Abstichschlacke	4900									
	Pfannenschlacke	2160									

Menge													
Schlacke			Metall					Schlacke					
CaO	S Ges.	S Sulfid	Fe	Mn	P	S	Ges.	Fe	Mn	SiO_2	P	S	CaO	Ges.
%	%	%	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
				457,7	53,66	31,57	52610							
				257,7	75,02	3,39	12100							
31,11	0,100		im	715,4	128,68	34,96	64710							
33,96	0,100		FeMn	423,5	1,98	—	550							
40,76	0,120			1138,9	130,66	34,96	65260							
41,82	0,170													
45,66	0,180			149,2	9,94	26,72	62150	1400	513,0	560,1	118,74	13,27	3365	7370
43,87	0,210			118,0	9,94	21,74	62100	1502	542,9	579,0	118,74	15,79	3299	7520
44,20	0,205			111,5	9,29	20,44	61930	1651	569,7	581,0	119,39	16,54	3567	8070
43,82	0,230			386,4	13,09	19,32	62320	1666	628,1	572,4	117,57	18,29	3485	7950
40,42	0,195													
35,28	0,165													
				491,5	62,21	19,28	62210							
				—	—	8,05								
28,31	0,103	0,103	im	491,5	62,21	27,33	62210							
36,87	0,185	0,145	FeMn	480,6	2,28	—	620							
43,04	0,300	0,202		972,1	64,49	27,33	62830							
48,22	0,320			165,4	12,25	31,24	61250	701	359,4	565,3	49,96	15,84	2387	4950
42,17	0,335			127,8	9,74	28,61	60880	901	368,0	577,5	52,47	16,75	2108	5000
44,85	0,320	0,310		127,9	10,35	26,19	60900	863	371,6	578,7	51,86	16,61	2328	5190
43,86	0,360	0,270		127,6	10,94	25,52	60750	906	398,4	594,1	51,27	19,62	2390	5450
44,52	0,350	0,260		127,5	12,75	24,90	60720	919	369,1	614,9	49,46	19,25	2449	5500
42,96	0,275	0,210		176,0	12,75	23,67	60700	1007	438,6	617,4	50,57	16,17	2526	5880
40,07	0,275	0,216		248,6	12,13	23,04	60640	1147	514,4	637,7	52,36	17,57	2560	6390
40,33	0,300	0,199												
36,13	0,310	0,216												

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Mn %	P %	S %	Si %	Schla Fe %	SiO_2 %	Mn %	P %
	Schmelze Nr. 11										
0^{0}-0^{05}	Herdreparatur Schrott	48120	0,30	0,91	0,096	0,052	0,22				
0^{05}-1^{20}	Einsatz Kalk	2000									
3^{05}-3^{10}	Roheiseneinguß Roheisen	13300	4,05	1,54	0,128	0,040	2,35				
3^{35}	Probe I Wühlt noch sehr stark		0,81	0,52	0,053	0,046		11,38	17,02	7,51	0,89
3^{55}	„ II desgl.		0,75	0,51	0,047	0,044		9,49	24,56	7,71	0,76
4^{15}	„ III Wühlt noch stark		0,72	0,54	0,045	0,047		7,69	22,04	7,51	1,00
4^{35}	„ IV desgl.		0,655	0,53	0,030	0,045		6,79	24,08	7,57	0,88
4^{37}	Erzzusatz Kiiruna	300									
4^{55}	Probe V Schm. los, koch. schl.		0,575	0,49	0,026	0,044		7,28	23,42	7,66	1,01
4^{57}	Erzzusatz Kiiruna	300									
5^{15}	Probe VI Kocht schl., Schl. dick		0,41	0,45	0,023	0,042		8,22	21,84	7,71	1,09
5^{17}	Erzzusatz Kiiruna	300									
5^{35}	Probe VII Kocht schlecht		0,245	0,39	0,022	0,039		9,49	18,30	6,13	0,93
5^{37}	Erzzusatz Kiiruna	200									
5^{55}	Probe VIII Kocht ganz schwach		0,125	0,34	0,022	0,036		10,47	18,70	6,55	1,06
5^{57}	Manganzusatz FeMn	250									
6^{07}	„ „	125									
6^{10}	Probe IX		0,13	0,45	0,022	0,034		9,28	18,73	6,65	1,03
6^{10}	Abstich		0,105	0,48	0,026	0,034		11,22	16,67	7,19	0,95
								11,00	16,98	6,57	0,93
	Gute Blöcke	59120									
	Schrott	810									
	Met. Ausbringen	59930									
	Abstichschlacke	3890									
	Pfannenschlacke	1610									
	Schmelze Nr. 12										
0^{00}-0^{05}	Herdreparatur Schrott	50950	0,365	0,78	0,098	0,059	0,25				
0^{05}-1^{35}	Einsatz Kalk	2200									
3^{50}-3^{55}	Roheiseneinguß Roheisen	13000	3,85	0,74	0,130	0,170	0,59				
4^{25}	Probe I Wühlt stark,		0,39	0,27	0,015	0,055		15,80	12,78	6,54	1,34
4^{40}	„ II desgl.		0,27	0,27	0,018	0,055		14,08	12,90	6,33	1,33
4^{45}	Erzzusatz Kiiruna	200									
4^{55}	Probe III Alles los, kocht gut		0,155	0,25	0,017	0,049		14,56	11,87	5,93	1,23
5^{10}	„ IV		0,125	0,24	0,016	0,045		15,23	11,52	5,98	1,12
5^{25}	„ V		0,10	0,23	0,016	0,042		15,88	11,16	5,96	1,10
5^{27}	Manganzusatz FeMn	300									
5^{42}	„ „	150									
5^{45}	Probe VI		0,105	0,37	0,015	0,038		15,80	9,97	6,08	1,04
5^{50}	Abstich		0,105	0,41	0,020	0,035		15,80	11,88	6,87	1,07
								12,44	22,40	6,87	0,81
	Gute Blöcke	61300									
	Schrott	850									
	Met. Ausbringen	62150									
	Abstichschlacke	4830									
	Pfannenschlacke	1000									

cke			Menge											
			Metall					Schlacke						
CaO	S Ges.	S Sulfid	Fe	Mn	P	S	Ges.	Fe	Mn	SiO_2	P	S	CaO	Ges.
%	%	%	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
				437,6	46,20	25,02	48120							
				204,8	17,02	5,32	13300							
45,75	0,210		im	642,4	63,22	30,34	61420							
37,24	0,110		FeMn	285,0	1,35	—	375							
40,76	0,110			927,4	64,57	30,34	61795							
44,93	0,130													
45,58	0,130			295,1	15,66	26,50	60230	342	360,0	1100	47,56	6,11	2142	4700
46,32	0,125			271,2	13,86	25,31	60270	372	349,3	989	49,36	5,66	2090	4530
49,10	0,178			234,2	13,24	23,42	60200	509	329,2	983	49,98	9,56	2637	5370
46,98	0,192			204,4	13,25	21,68	60220	510	308,5	877	49,97	9,04	2213	4710
47,20	0,200			271,9	13,29	20,54	60410	460	329,8	929	51,28	9,92	2341	4960
46,22	0,213													
46,48	0,220													
				397,4	49,93	30,06	50950							
				96,2	16,90	22,10	13000							
45,25	0,470		im	493,6	66,83	52,16	63950							
46,19	0,400		FeMn	342,0	1,62	—	450							
				835,6	68,45	52,16	64400							
45,88	0,430			155,5	10,58	30,48	62210	665	271,0	542,5	56,25	19,65	2037	4570
45,80	0,320			149,0	9,93	27,94	62080	774	303,8	585,2	56,90	16,26	2326	5080
45,40	0,310			142,6	9,92	26,04	62010	820	308,1	577,0	56,91	16,02	2347	5170
45,80	0,340			229,8	9,32	23,60	62100	899	346,0	567,3	59,13	19,35	2606	5690
44,40	0,360													
35,92	0,230													

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Bad Mn %	Bad P %	Bad S %	Bad Si %	Schla Fe %	Schla SiO_2 %	Schla Mn %	Schla P %
	Schmelze Nr. 13										
0^{00}-0^{10}	Herdreparatur Schrott	48070	0,13	0,50	0,054	0,042	—				
0^{10}-2^{10}	Einsatz Kalk	2000									
4^{15}-4^{20}	Roheiseneinguß Roheisen	16000	3,85	0,42	0,17	0,056	1,97				
4^{50}	Probe I Noch Schrottberge		0,735	0,19	0,014	0,035		18,02	15,95	4,18	0,726
5^{10}	„ II Wühlt stark		0,53	0,19	0,010	0,035		16,42	16,30	4,18	0,738
5^{30}	„ III Rechts u. links kocht a.		0,435	0,19	0,011	0,037		15,33	16,65	4,13	0,714
5^{35}	Erzzusatz Kiiruna	400									
5^{50}	Probe IV Alles los, kocht gut		0,275	0,17	0,011	0,035		14,94	15,40	4,23	0,676
5^{58}	Erzzusatz Kiiruna	200									
6^{10}	Probe V Kocht s. gut. Schla. gut		0,155	0,14	0,012	0,031		16,38	13,85	4,18	0,642
6^{25}	„ VI		0,10	0,14	0,013	0,027		17,01	12,15	4,23	0,612
6^{28}	Manganzusatz FeMn	300		76,5	0,36						
6^{42}	„ „	200									
6^{45}	Probe VII		0,10	0,27	0,015	0,025		17,35	9,95	4,95	0,594
6^{45}	Abstich		0,075	0,32	0,019	0,023		17,52	12,60	5,20	0,594
								15,16	16,90	5,50	0,522
	Gute Blöcke	60420									
	Schrott	1600									
	Met. Ausbringen	62020									
	Abstichschlacke	5370									
	Pfannenschlacke	2800									
	Schmelze Nr. 14										
0^{00}-0^{10}	Herdreparatur Schrott	47300	0,17	0,62	0,037	0,053	0,04				
0^{10}-2^{10}	Einsatz Kalk	1500									
4^{0}-4^{05}	Roheiseneinguß Roheisen	16000	3,87	0,82	0,136	0,068	0,66				
4^{25}	Probe I Noch Schrottberge		0,94	0,24	0,026	0,070		17,20	17,30	6,63	1,60
4^{45}	„ II Wühlt stark		0,615	0,24	0,020	0,070		17,79	14,90	5,87	1,52
5^{05}	„ III „ noch		0,545	0,26	0,021	0,080		14,93	14,80	5,10	1,52
5^{25}	„ IV Kocht aus		0,36	0,23	0,014	0,072		15,93	10,50	5,51	1,24
5^{27}	Erzzusatz Kiiruna	100									
5^{45}	Probe V Alles los, kocht gut		0,31	0,23	0,015	0,067		16,28	15,10	6,74	1,44
5^{48}	Erzzusatz Kiiruna	200									
6^{0}	Probe VI		0,17	0,16	0,015	0,062		20,25	12,00	6,21	1,20
6^{02}	Erzzusatz Kiiruna	100									
6^{10}	Probe VII		0,115	0,11	0,015	0,056		20,75	12,15	5,92	1,12
6^{12}	Manganzusatz FeMn	150									
6^{17}	„ „	300									
6^{25}	„ „	200									
6^{30}	Probe VIII		0,105	0,41	0,016	0,047		19,30	10,50	8,07	1,02
6^{30}	Abstich		0,095	0,36	0,022	0,047		18,22	10,50	8,94	0,99
								18,65	10,50	8,94	0,93
	Gute Blöcke	60460									
	Schrott	1280									
	Met. Ausbringen	61740									
	Abstichschlacke	1260									
	Pfannenschlacke	2110									

cke			Menge											
			Metall					Schlacke						
CaO	S Ges.	S Sulfid	Fe	Mn	P	S	Ges.	Fe	Mn	SiO_2	P	S	CaO	Ges.
%	%	%	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
				240,4	25,96	20,19	48070							
				67,2	27,20	8,96	16000							
43,48	0,150			307,6	53,16	29,15	64070							
44,42	0,140		im	382,5	1,80	—	500							
45,26	0,135		FeMn	690,1	54,96	29,15	64570							
46,78	0,136			105,8	6,85	21,78	62220	1023	289,8	1055,6	46,31	9,32	3204	6850
44,67	0,140			86,9	7,46	19,26	62140	1166	297,6	986,1	45,70	9,97	3181	7120
43,90	0,158			86,8	8,06	16,75	62020	1254	311,8	895,5	45,10	11,64	3235	7370
43,48	0,152			167,7	9,31	15,53	62120	1332	380,2	764,2	45,65	11,67	3339	7680
42,72	0,138													
35,46	0,082													
				293,3	17,50	25,07	47300							
				131,2	21,12	10,88	16000							
35,72	0,069		im	424,5	38,62	35,95	63300							
37,24	0,055		FeMn	487,5	2,34	—	650							
41,46	0,069			912,0	41,96	35,95	63950							
41,46	0,096													
39,52	0,138			143,1	9,33	41,67	62200	330	136,8	306,5	29,29	2,80	802	2030
39,69	0,260			99,2	9,30	38,44	62000	414	151,5	292,8	29,32	6,34	968	2440
39,35	0,280			68,2	9,29	34,69	61950	544	143,9	318,3	29,33	7,34	1035	2620
39,60	0,280			255,0	9,95	29,23	62190	606	253,4	315,6	32,01	8,79	1243	3140
39,94	0,340													
38,17	0,280													

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Mn %	P %	S %	Si %	Schla Fe %	SiO_2 %	Mn %	P %
	Schmelze Nr. 15										
0⁰⁰-0¹⁰	Herdreparatur Schrott	52800	0,36	0,71	0,050	0,058	0,22				
0¹⁰-1³⁰	Einsatz FeMn	650		77,00	0,037						
	Kalk	1250									
3²⁰-3²⁵	Roheiseneinguß Roheisen	12500	3,97	2,67	0,63	0,036	0,47				
4²⁰	Probe I Wühlt stark		0,695	0,59	0,110	0,054		17,35	11,19	19,74	1,97
4⁴⁵	„ II Desgl.		0,59	0,60	0,084	0,058		17,51	9,05	17,07	1,68
5¹⁵	„ III Wühlt noch in d. Mitte		0,505	0,59	0,064	0,057		17,39	7,20	13,95	1,96
5¹⁸	Erzzusatz Kiiruna	300									
5²⁵	Probe IV Alles los, kocht		0,405	0,50	0,051	0,053		17,02	9,25	17,56	1,76
5²⁷	Erzzusatz Kiiruna	400									
5⁴⁰	Probe V		0,26	0,44	0,035	0,050		18,05	9,63	15,73	2,06
5⁴²	Erzzusatz Kiiruna	400									
6⁰⁰	Probe VI		0,115	0,32	0,028	0,045		18,78	9,42	14,84	1,86
6⁰³	Manganzusatz FeMn	225									
6¹³	„ „	50									
6¹⁵	Probe VII		0,095	0,46	0,033	0,039		19,93	9,33	12,72	1,71
6²⁰	Abstich		0,08	0,44	0,030	0,039		18,05	10,88	12,86	1,64
								15,14	17,45	11,58	1,39
	Gute Blöcke	60290									
	Schrott	1550									
	Met. Ausbringen	61840									
	Abstichschlacke	3760									
	Pfannenschlacke	1360									
	Schmelze Nr. 16										
0⁰⁰-0¹⁰	Herdreparatur Schrott	50600	0,35	0,72	0,063	0,051	0,24				
0¹⁰-1⁴⁵	Einsatz Kalk	1250									
3³⁵-3⁴⁰	Roheiseneinguß Roheisen	14000	3,99	2,29	0,56	0,038	0,38				
4⁰⁵	Probe I Schmelze wühlt		0,65	0,43	0,088	0,057		12,72	13,75	16,77	2,96
4³⁰	„ II Schmelze wühlt noch		0,50	0,49	0,075	0,057		13,85	12,50	13,10	2,80
4⁴⁰	Erzzusatz Kiiruna	200									
4⁵⁵	Probe III Alles los, kocht		0,36	0,43	0,051	0,054		12,45	12,60	14,94	2,99
5⁰⁰	Erzzusatz Kiiruna	400									
5²⁰	Probe IV		0,16	0,34	0,034	0,045		15,49	11,20	11,45	2,34
5²⁰	Manganzusatz FeMn	600		77,00	0,36						
5³⁵	Probe V		0,165	0,67	0,046	0,041		14,19	10,60	14,02	2,02
5⁵⁵	„ VI		0,14	0,58	0,043	0,038		15,03	10,25	13,61	1,81
6⁰⁵	„ VII		0,125	0,52	0,040	0,036		15,88	9,85	13,25	1,81
6¹⁵	Abstich		0,095	0,43	0,037	0,036		15,63	12,20	12,44	1,92
								14,19	16,90	11,73	1,60
	Gute Blöcke	61700									
	Schrott	1700									
	Met. Ausbringen	63400									
	Abstichschlacke	2630									
	Pfannenschlacke	1900									

			Menge										
cke			Metall					Schlacke					
CaO	S Ges.	S Sulfid	Fe	Mn	P	S	Ges.	Fe	Mn	SiO_2	P	S	CaO	Ges.
%	%	%	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kx	kg	kg	kg
				374,9	26,40	30,63	52800							
				500,5	2,41	—	650							
				333,8	78,75	4,50	12500							
23,33	0,144		im	1209,2	107,56	35,13	65950							
32,12	0,151		FeMn	211,8	1,02	—	275							
36,65	0,165			1421,0	108,58	35,13	66225							
27,20	0,203			319,3	32,57	33,85	63850	725	748,1	394,1	74,99	8,65	1180	4260
30,40	0,258			281,5	22,39	31,99	63960	745	649,6	397,7	85,17	10,66	1256	4130
32,50	0,302			204,4	17,89	28,75	63800	905	715,3	454,0	89,67	14,56	1567	4820
30,88	0,275			293,9	21,09	24,92	63890	1020	651,3	477,7	87,49	14,08	1581	5120
33,95	0,316													
32,60	0,247													
				364,3	31,88	25,81	50600							
				320,6	79,80	5,32	14000							
31,60	0,096		im	684,9	111,68	31,13	64600							
27,00	0,123		FeMn	462,0	2,16	—	600							
				1146,9	113,84	31,13	65200							
34,53	0,082			272,0	32,26	34,15	63250	331	397,4	335,2	79,42	2,18	918	2660
	0,165			214,3	21,43	28,37	63040	598	442,0	432,3	90,25	6,37	1475	3860
36,40	0,220			424,6	29,15	25,99	63340	595	587,4	444,1	84,69	9,22	1525	4190
36,32	0,234			366,6	27,18	24,01	63190	720	651,9	491,0	86,66	11,21	1740	4790
36,32	0,205			328,0	25,22	22,70	63080	778	649,3	482,7	88,62	10,05	1780	4900
38,33	0,177													
34,83	0,177													

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Mn %	P %	S %	Si %	Schla Fe %	SiO_2 %	Mn %	P %
	Schmelze Nr. 17										
0^{00}-0^{10}	Herdreparatur Schrott	53880	0,345	1,00	0,099	0,067	0,12				
0^{10}-1^{25}	Einsatz Kalk	1790									
3^{55}-4^{00}	Roheiseneinguß Roheisen	12100	4,15	3,04	0,57	0,021	0,40				
4^{30}	Probe I Wühlt stark		0,70	0,37	0,170	0,066		19,59	12,20	20,58	1,85
4^{50}	„ II „ noch etwas		0,53	0,36	0,136	0,067		16,88	13,72	24,45	1,51
4^{55}	Erzzusatz Kiiruna	300									
5^{05}	Probe III Alles los, kocht		0,35	0,35	0,107	0,071		18,10	13,65	25,89	1,71
5^{20}	„ IV		0,275	0,42	0,085	0,068		15,89	12,04	19,29	1,64
5^{25}	Erzzusatz Kiiruna	200									
5^{35}	Probe V		0,17	0,40	0,048	0,059		17,28	10,52	13,92	2,10
5^{38}	Manganzusatz FeMn	300									
5^{50}	Probe VI		0,17	0,40	0,048	0,050		17,86	9,01	12,18	1,90
5^{58}	Manganzusatz FeMn	120									
6^{00}	Abstich		0,15	0,52	0,036	0,048		18,92	8,84	11,53	1,72
								13,00	16,10	10,33	1,67
	Gute Blöcke	61770	Schwefelzusatz zum Gas während der ganzen Schmelze, insgesamt								
	Schrott	600									
	Met. Ausbringen	62370									
	Abstichschlacke	4650									
	Pfannenschlacke	1320									
	Schmelze Nr. 18										
0^{00}-0^{20}	Herdreparatur Schrott	53220	0,20	0,89	0,090	0,070	0,14				
0^{20}-1^{50}	Einsatz Kalk	1990									
3^{30}-3^{35}	Roheiseneinguß Roheisen	12000	3,70	2,28	0,56	0,031	0,24				
4^{0}	Probe I Wühlt noch stark		0,755	0,41	0,162	0,063		15,86	12,55	19,45	2,04
4^{25}	„ II Desgl.		0,595	0,41	0,140	0,071		15,45	12,80	18,36	2,32
4^{44}	„ III Wühlt noch		0,435	0,41	0,062	0,067		14,30	12,12	15,93	2,66
4^{56}	„ IV Kocht aus		0,385	0,42	0,048	0,071		15,20	9,85	11,16	2,40
5^{10}	„ V Schmelze los, kocht		0,31	0,39	0,035	0,059		13,14	9,25	10,37	2,43
5^{14}	Erzzusatz Kiiruna	300									
5^{25}	Probe VI		0,24	0,32	0,028	0,051		16,64	8,63	10,37	2,25
5^{26}	Erzzusatz Kiiruna	150									
5^{41}	Probe VII		0,16	0,29	0,025	0,045		18,17	7,90	9,33	1,95
5^{43}	Manganzusatz FeMn	300									
5^{54}	„ „	100		76,80	0,035						
5^{56}	Probe VIII		0,145	0,48	0,028	0,039		18,32	8,30	9,23	1,72
6^{00}	Abstich		0,12	0,49	0,026	0,044		18,24	8,37	9,48	1,60
								15,94	16,25	9,58	1,32
	Gute Blöcke	60710	0^{40}-4^{05} Schwefelzusatz zum Gas, insgesamt 96 kg S.								
	Schrott	730									
	Met. Ausbringen	61440									
	Abstichschlacke	3820									
	Pfannenschlacke	2100									

Menge														
cke			Metall					Schlacke						
CaO %	Ges. %	S Sulfid %	Fe kg	Mn kg	P kg	S kg	Ges. kg	Fe kg	Mn kg	SiO_2 kg	P kg	S kg	CaO kg	Ges. kg
				538,8	53,34	36,10	53880							
				367,8	68,97	2,54	12100							
20,56	0,225		im	906,6	122,31	38,64	65980							
18,50	0,230		FeMn	399,2	1,53	—	425							
				1225,8	123,84	38,64	66405							
14,88	0,245			225,2	68,85	45,69	64330	567	810,4	427,2	53,46	7,67	466	3130
29,70	0,260			269,7	54,59	43,67	64220	656	796,7	497,3	67,72	10,47	1226	4130
30,05	0,295			256,5	30,78	37,84	64130	753	606,9	458,7	91,53	12,86	1310	4360
33,60	0,292			333,06	23,06	32,03	64050	948	646,5	478,7	100,81	15,42	1782	5310
36,17	0,317													
33,20	0,263													
170 kg S.														
				473,7	47,90	37,25	53220							
				273,6	66,20	3,72	12000							
23,23	0,14		im	747,3	114,10	40,97	65220							
28,35	0,24		FeMn	307,2	1,40	—	400							
32,10	0,19			1054,5	115,50	40,97	65620							
40,12	0,27													
45,25	0,45			248,3	22,28	37,56	63680	497	392,0	349,7	91,82	17,00	1710	3780
41,53	0,39			203,5	17,80	32,43	63560	712	443,8	369,4	96,30	16,69	1777	4280
40,65	0,46			183,8	15,85	28,52	63360	916	470,2	398,2	98,25	23,18	2049	5040
40,22	0,45			304,5	17,76	24,74	63430	1041	524,4	471,3	97,74	25,56	2285	5680
40,30	0,43													
34,63	0,32													

Zeit		Einsatz kg	Analyse Bad C %	Mn %	P %	S %	Si %	Schla Fe %	SiO_2 %	Mn %	P %
	Schmelze Nr. 19										
0^{00}-0^{10}	Herdreparatur Schrott	53530	0,35	0,88	0,105	0,057	0,25				
0^{10}-2^{00}	Einsatz Kalk	1970									
3^{25}-3^{30}	Roheiseneinguß Roheisen	11800	3,95	2,31	0,53	0,039	0,40				
3^{57}	Probe I Schrottberge, wühlt		0,87	0,44	0,160	0,054		15,84	16,15	21,58	1,40
4^{13}	„ II Wühlt sehr stark		0,71	0,43	0,142	0,054		16,74	15,30	18,43	1,55
4^{21}	Erzzusatz Kiiruna	600									
4^{33}	Probe III Wühlt rechts u links		0,535	0,35	0,064	0,057		16,74	11,55	15,12	2,35
4^{35}	Erzzusatz Kiiruna	500									
4^{48}	Probe IV Alles los, kocht mäßig		0,365	0,32	0,028	0,051		19,13	11,25	10,89	2,18
4^{55}	Erzzusatz Kiiruua	300									
5^{03}	Probe V Kocht gut		0,24	0,32	0,024	0,050		15,02	10,05	10,70	2,30
5^{18}	„ VI		0,17	0,33	0,023	0,044		15,35	9,95	9,37	2,11
5^{20}	Manganzusatz FeMn	300									
5^{30}	„ „ „	75		76,00	0,36						
5^{35}	Probe VII		0,165	0,52	0,025	0,032		16,25	9,40	9,17	1,92
5^{40}	Abstich		0,13	0,49	0,033	0,036		nicht bestimmt			
	Gute Blöcke	59770	Schwefelzusatz zum Heizgas von 4^{00}—5^{40} 36 kg Schwefel zugesetzt								
	Schrott	1350									
	Met. Ausbringen	61120									
	Schmelze Nr. 20										
4^{10}	Probe I		0,52	0,34	0,091	0,065		16,66	13,15	16,27	2,13
4^{25}	„ II Schmelze los, kocht gut		0,385	0,33	0,061	0,061		17,24	11,25	13,93	2,34
4^{40}	„ III		0,295	0,33	0,037	0,055		14,61	10,95	11,94	2,40
4^{45}	Gipszusatz	150									
4^{55}	Probe IV		0,21	0-33	0,029	0,055		14,86	9,75	9,61	2,04
5^{10}	„ V		0,17	0,30	0,024	0,050		16,42	9,00	8,67	1,80
5^{25}	„ VI		0,145	0,26	0,021	0,045		17,89	8,50	7,73	1,50
	Schmelze Nr. 21										
4^{15}	Probe I Schmelze los, kocht gut		0,50	0,38	0,066	0,056		13,99	14,30	11,82	1,85
4^{35}	„ II		0,40	0,38	0,039	0,050		14,89	12,48	10,04	1,97
4^{40}	Gipszusatz	300									
4^{50}	Probe III		0,35	0,35	0,026	0,058		14,07	12,43	9,80	2,07
5^{05}	„ IV		0,24	0,34	0,025	0,054		15,23	11,42	8,63	1,85
5^{20}	„ V		0,19	0,49	0,026	0,048		15,39	10,92	9,44	1,63

cke			Menge											
			Metall					Schlacke						
CaO	S Ges.	S Sulfid	Fe	Mn	P	S	Ges.	Fe	Mn	SiO_2	P	S	CaO	Ges.
%	%	%	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
				471,1	56,21	30,51	53530							
				272,6	62,54	4,60	11800							
18,84	0,16		im	743,7	118,75	35,11	65330							
23,05	0,15		FeMn	285,0	1,35	—	375							
				1028,7	120,10	35,11	65705							
30,53	0,21													
36,92	0,25			204,6	17,90	32,62	63940	886	504,2	520,9	100,85	11,58	1709	4630
40,70	0,33			205,7	15,43	32,14	64280	674	480,4	451,2	103,32	14,82	1827	4490
41,52	0,36			211,7	14,75	28,22	64140	757	461,9	490,5	104,00	17,75	2047	4930
41,52	0,39			333,2	16,06	20,50	64230	881	497,0	509,5	104,04	21,14	2250	5420
27,02	0,163													
32,72	0,190													
38,68	0,255													
	21,28													
42,88	0,450													
43,45	0,400													
43,40	0,360													
37,60	0,185													
39,80	0,240													
	21,28													
39,33	0,529													
42,37	0,577													
42,37	0,522													

Lebenslauf.

Ich, Karl Köhler, bin am 27. Dezember 1896 als Sohn des verstorbenen Kgl. Baurats Adolf Köhler und seiner Gattin Wilhelmine, geb. Schruff in Breslau geboren. Seit Ostern 1903 besuchte ich die Vorschule und das Gymnasium zu Oels i. Schles., seit Herbst 1908 das Apostelngymnasium in Köln, das ich im August 1914 mit dem Notreifezeugnis verließ, um ins Heer einzutreten. Bis zum Kriegsende stand ich im Felde. Mit dem Sommersemester 1919 begann ich mein hüttenmännisches Studium an der technischen Hochschule Breslau. Seit dem Wintersemester 1921/22 studierte ich in Aachen, wo ich am 28. Juni 1923 meine Diplomprüfung bestand. Seither gehöre ich der Julienhütte, Bobrek OS., an, zunächst als Hochofen- und seit Herbst 1925 als Stahlwerksassistent.

Offsetdruckerei G. m. b. H.
Gleiwitz